POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Fabbricazione di compositi polimerici mediante tecniche di manifattura additiva e funzionalizzazione con fascio laser: effetto di micro- e nano-fillers carboniosi

Relatori

Prof. Claudio Francesco Badini
Dott.ssa Elisa Padovano

Candidato

Stefano Pappalardo

Anno accademico 2020/2021

Indice

1. Introduzione 1
1.1 Inquadramento 1
1.2 Obiettivi e approccio metodologico 1
2. Additive manufacturing mediante Fused Deposition Modeling 3
2.1 Introduzione ai processi di additive manufacturing 3
2.2 La tecnologia Fused Deposition Modeling (FDM) 8
2.2.1 Principio base di funzionamento 8
2.2.2 Vantaggi e svantaggi 10
2.2.3 Materiali 13
2.3 Parametri di processo per la stampa FDM 14
2.3.1 Definizione dei parametri di processo 15
2.3.2 Incidenza dei parametri di processo sulle caratteristiche del prodotto 19
3. Effetto di fillers carboniosi in matrici polimeriche 25
3.1 Fibre di carbonio e nanotubi di carbonio: generalità 26
3.1.1 Fibre di Carbonio 26
3.1.2 Nanotubi di carbonio 28
3.2 Proprietà meccaniche 31
3.2.1 Compositi polimero/CFs 32
3.2.2 Compositi polimero/CNTs 35
3.3 Proprietà elettriche 37
3.3.1 Compositi polimero/CFs 40
3.3.2 Compositi polimero/CNTs 42
3.4 Stampa FDM di compositi polimero/CNT e polimero/CFs 45
3.4.1 Compositi polimero/CFs 46
3.4.2 Compositi polimero/CNTs 50
4. Realizzazione di piste conduttive su compositi a matrice polimerica 55
4.1 Introduzione e principi di funzionamento 55
4.2 Tipologie di laser e parametri di processo 57
4.3 Studi sulla realizzazione di tracce conduttive su materiali polimerici 58
5. Studio sperimentale 63
5.1 Materiali utilizzati 63
5.2 Caratterizzazione termica 65
5.2.1 Analisi mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC) 65
5.2.2 Analisi termogravimetrica (TGA) 66
5.3 Caratterizzazione composizionale 66

5.3.1 Diffrazione di raggi-X (XRD) 66
5.3.2 Spettroscopia infrarossa (FTIR) 66
5.4 Produzione dei filamenti per la stampa FDM 67
5.5 Stampaggio con tecnologia FDM 68
5.6 Stampaggio a compressione 72
5.7 Caratterizzazione morfologica e microstrutturale 73
5.7.1 Osservazione con microscopio ottico 73
5.7.2 Osservazione con microscopio elettronico a scansione (SEM) 75
5.7.3 Osservazione con stereomicroscopio 75
5.7.4 Misura della densità 76
5.8 Caratterizzazione elettrica 77
5.9 Caratterizzazione meccanica 77
5.10 Funzionalizzazione laser 79
6. Risultati 81
6.1 Caratterizzazione dei materiali utilizzati 81
6.1.1 Caratterizzazione termica 81
6.1.2 Caratterizzazione composizionale 91
6.1.3 Caratterizzazione morfologica e microstrutturale 97
6.1.4 Caratterizzazione elettrica 100
6.2 Caratterizzazione dei provini stampati con tecnologia FDM 101
6.2.1 Caratterizzazione meccanica 101
6.2.2 Caratterizzazione elettrica 106
6.2.3 Caratterizzazione morfologica e microstrutturale 107
6.3 Caratterizzazione dei provini dopo funzionalizzazione laser 111
7. Conclusioni 115
Bibliografia 117

Indice delle figure

Figura 2.1 - Step caratterizzanti relativi ai processi di fabbricazione mediante additive manufacturing [5]. 4
Figura 2.2 - Andamento del costo unitario di fabbricazione in funzione della complessità del design dell'oggetto da realizzare. Viene posto in evidenza il confronto tra tecniche di manifattura additiva e tecniche di manifattura tradizionali [5]. 5
Figura 2.3 - Confronto tra la struttura della filiera attuale (a) e la possibile filiera del futuro (b), in riferimento alla realizzazione dei prodotti, rispettivamente, con approcci tradizionali e additivi [5]. 5
Figura 2.4 - Andamento del costo unitario di fabbricazione in funzione del numero di oggetti da realizzare da realizzare. Viene posto in evidenza il confronto tra tecniche di manifattura additiva e tecniche di manifattura tradizionali [6]. 6
Figura 2.5 - Realizzazione di una staffa per applicazione aerospaziali mediante stampa 3D [6]. 7
Figura 2.6 - Formazione del legame tra due filamenti polimerici durante un processo di stampa FDM: (1) contatto superficiale; (2) crescita dei "colli"; (3) diffusione molecolare all'interfaccia e randomizzazione delle catene polimeriche [10]. 9
Figura 2.7- Illustrazione del processo di stampa FDM, nel caso di una stampante dotata di doppio estrusore [11]. 10
Figura 2.8 - Diagramma di flusso semplificato del processo di stampa FDM, con indicazione dei principali tipi di software e materiali utilizzati [12]. 10
Figura 2.9 - Immagini SEM delle superfici di frattura di due campioni realizzati in ABS mediante stampa FDM (a) e injection molding (b) [14]. 11
Figura 2.10 - Proprietà meccaniche di PLA, ABS e Nylon 6 stampati con FDM e injection molding: (a) resistenza a trazione; (b) modulo di Young; (c) allungamento a rottura [14]. 12
Figura 2.11 - Grafico a ragnatela di confronto tra FDM e injection molding. La linea esterna indica un risultato migliore 12
Figura 2.12 - Piramide dei materiali polimerici termoplastici, in funzione della disponibilità commerciale per il mercato della stampa FDM [17]. 13
Figura 2.13 - Rappresentazione schematica dei principali parametri rilevanti in un processo di stampa FDM. 14
Figura 2.14 - Orientazione di crescita per un provino realizzato con FDM: (a) denotazione con parametro quantitativo; (b) denotazione con parametro categorico 16

Figura 2.15 - Rappresentazione di alcuni dei parametri relativi all'architettura di un oggetto stampato con FDM, con particolare riferimento alla larghezza delle linee di contorno [6]. 16
Figura 2.16 - Rappresentazione di una sezione di un provino stampato con FDM [19]. 17
Figura 2.17 - Pattern tipicamente selezionabili mediante i software di slicing: (a) lineare incrociato o a griglia; (b) lineare; (c) triangolare; (d) tetraedrico; (e) cubico; (f) concentrico; (g) concentrico 3D; (h) Zig-zag [20]. 17
Figura 2.18 - Definizione di raster angle: le linee blu identificano il pattern utilizzato, mentre le linee nere la direzione del carico di trazione applicato [20]. 18
Figura 2.19 - Rappresentazione di alcuni dei parametri relativi all'architettura di un oggetto stampato con FDM, con particolare riferimento a larghezza del filamento depositato e air-gap. L'air-gap è definito come la distanza che intercorre tra due raster adiacenti (1), tra un raster e il contorno (2) o tra due contorni adiacenti (3) [22]. 18
Figura 2.20 - Rappresentazione di una sezione di due filamenti adiacenti nel caso di air-gap negativo, air-gap nullo e air-gap positivo [20]. 18
Figura 2.21 - Illustrazione dell'incidenza dei parametri di processo sulle caratteristiche del prodotto finito [21]. 19
Figura 2.22 - Effetto a gradino derivante da elevati slice thickness ed elevato spessore degli strati [23]. 20
Figura 2.23 - Effetto della scelta dell'air-gap sulla finitura superficiale del pezzo: a sinistra air gap nullo, a destra air gap negativo [22]. 21
Figura 2.24 - Rappresentazione di un provino con orientamento del filamento depositato pari a 0° [26]. 22
Figura 2.25 - Rappresentazione di un provino con orientazione del filamento pari a 0°/45°/90°/-45° [26]. 22
Figura 2.26 - Risultati di prove a trazione effettuate su provini con diversa orientazione del filamento depositato (0°, 45°, 90°), al variare dell'air-gap (negativo, nullo, positivo) [30]. 23
Figura 2.27 - Componenti del tempo di processo complessivo per la realizzazione di un oggetto mediante FDM [6]. 24
Figura 3.1 - Andamento della domanda di fibre di carbonio, espressa in migliaia di tonnellate, dal 2010 al 2022 (stima effettuata nel 2017) [38]. 26
Figura 3.2 - Struttura cristallina di grafite (a sinistra) e carbonio turbostratico (a destra) [39] 27

Figura 3.3 - Rappresentazione tridimensionale della microstruttura di una fibra di carbonio con struttura turbostratica [41]. 27
Figura 3.4 - Evoluzione della microstruttura a partire dal precursore all'aumentare della temperatura di trattamento. A basse temperature, dopo la stabilizzazione, le unità strutturali di base orientate sono isolate. Alcune di esse si impilano, formando microdomini con strutture dense e ordinate. A temperature più elevate (fase di carbonizzazione) si formano strati disordinati di carbonio turbostratico. Infine, a temperature estreme (fase di grafitizzazione), si formano strati planari di grafite [39]. 28
Figura 3.5 - Numero di brevetti e articoli scientifici pubblicati su CNTs e compositi polimero/CNTs dal 1992 al 2010 [43]. 28
Figura 3.6 - Formazione di SWCNT (a) e MWCNT (b) mediante avvolgimento di fogli grafenici [45]. 29
Figura 3.7 - Rappresentazione schematica della modalità con cui un foglio grafenico può arrotolarsi per formare un CNT [43]. 30
Figura 3.8 - Modello di CNT armchair (a), zigzag (b), chirale (c) [43]. 30
Figura 3.9 - Profilo di trasferimento degli sforzi fibra-matrice al variare della lunghezza delle fibre [43]. 31
Figura 3.10 - Curve sforzo-deformazione relative a test di trazione su vari tipi di fibre di carbonio ottenute a partire da PAN come precursore: HM = High-modulus; IM = Intermediate-modulus; HT = High tensile strength [36]. 32
Figura 3.11 - Effetto del trattamento termico sulla resistenza e sul modulo elastico delle fibre di carbonio [47]. 33
Figura 3.12 - Raggiungimento della soglia di percolazione per un composito polimero/CNTs [49]. 36
Figura 3.13 - Confronto dei risultati ottenuti sperimentalmente e dei valori previsti dal modello [43]. 37
Figura 3.14 - Banda di valenza e banda di conduzione per materiali conduttori, semiconduttori ed isolanti [51]. 38
Figura 3.15 - Andamento della conduttività elettrica al variare della frazione di filler conduttivo introdotto in una matrice polimerica [43]. 39
Figura 3.16 - Formazione di percorsi conduttivi in compositi a matrice polimerica additivati con fillers conduttivi [55]. 39
Figura 3.17 - Rappresentazione di due nanotubi di carbonio adiacenti, separati da uno spazio di pochi nanometri. 40

Figura 3.18 - Andamento della conduttività elettrica al variare del modulo di Young in fibre di carbonio PAN-based e Pitch-based. 41
Figura 3.19 - Confronto tra risultati sperimentali e valori previsti dal modello per la conducibilità di matrici polimeriche, al variare della frazione in volume di CFs introdotte: (AN) Nylon; (AP) Policarbonato) [57]. 42
Figura 3.20 - Curvatura caratteristica dei CNTs [58]. 44
Figura 3.21 - Contributo dell'interfase nella determinazione della frazione in volume di filler [58]. 44
Figura 3.22 - Confronto tra risultati sperimentali e valori previsti dal modello proposto per il calcolo della conducibilità elettrica in compositi polimero/CNTs: a sinistra, PVC; a destra, PET [58]. 45
Figura 3.23 - Numero di articoli scientifici pubblicati in merito alla realizzazione di compositi polimero/CFs mediante tecniche di manifattura additiva stampa 3D. I dati fanno riferimento al periodo compreso tra il 2000 e il 2020 [61]. 46
Figura 3.24 - Numero di pubblicazioni in merito allo studio di proprietà meccaniche di compositi polimero/CF realizzati mediante tecniche di manifattura additiva [61]. 46
Figura 3.25 - Effetto delle fibre di carbonio su proprietà meccaniche di trazione in matrici polimeriche. 47
Figura 3.26 - Rappresentazione schematica di compositi in ABS rinforzati con CFs. Si osservi il confronto in termini di modulo specifico e resistenza specifica tra ABS, ABS/CFs e alluminio[62]. 48
Figura 3.27 - Effetto delle fibre di carbonio introdotte in matrici di ABS sulla reistenza a trazione (a) e sul modulo di Young (b) [62]. 48
Figura 3.28 - Effetto dell'aggiunta di fibre di carbonio in matrici di ABS in termini di distorsioni a seguito della stampa FDM. La barra in alto è relativa ad ABS, mentre quella in basso è realizzata in ABS/CFs [4]. 49
Figura 3.29 - Andamento della conducibilità elettrica e termica in matrici di polipropielene al variare della concentrazione di vari fillers introdotti. CF = carbon fibers, CNT = carbon nanotubes, GNP = graphite nanoplates [64]. 50
Figura 3.30 - Andamento della resistenza a trazione al variare della percentuale in peso di MWCNTs in compositi ABS/MWCNTs.. La linea continua indica l'utilizzo di un pattern lineare [0°], mentre la linea tratteggiata indica un pattern lineare incrociato [-45°,45°][65]. 51

Figura 3.31 - Curve sforzo-deformazione relativa alle prove di trazione effettuate su compositi ABS/MWCNTs con diverse percentuali in peso di fillers (1 wt.% , 3 wt.%, 5 wt.%, 7 wt.%, 10 wt.%) [65]. 51
Figura 3.32 - Conducibilità elettrica di compositi ABS/MWCNTs al variare della frazione in volume di filler e dell'angolo di deposizione del filamento [65]..... 52
Figura 3.33 - Curve sforzo-deformazione relative a test di trazione eseguiti su compositi PP/MWCNTs (0.3 wt.%) al variare dell'angolo di deposizione del filamento [66]..... 53
Figura 3.34 - Risultati di prove meccaniche eseguite su compositi PLA/CNT al variare della percentuale in peso di filler: (a) resistenza a trazione; (b) resistenza a flessione [67]. 53
Figura 3.35 - Effetto dell'aggiunta di CNTs in varie concentrazioni sulle proprietà elettriche di compositi PLA/CNTs. [67]. 54
Figura 3.36 - Andamento della resistività superficiale al variare del flow-rate e dello spessore degli strati depositati [67]..... 54
Figura 4.1 - Meccanismo di azione dell'irraggiamento laser su compositi a matrice polimerica caricati con fillers conduttivi [71]. 56
Figura 4.2 - (a) Apparecchiatura per la realizzazione di tracce conduttive: 1) Sorgente laser, 2) specchi, 3) lenti, 4) campione. (b) Immagine SEM delle tracce realizzate sul polimero a seguito del trattamento laser, con la caratteristica forma a V [70]. 56
Figura 4.3 - Laser comunemente utilizzati, con le realtive lunghezze d'onda di emissioni caratteristiche [73]..... 57
Figura 4.4 - Effetto dei principali parametri laser sulla resistività elettrica locale [69]. 59
Figura 4.5 – Riduzione di resistività rilevata sperimentalmente dopo il trattamento laser all'aumentare della percentuale di CNTs introdotti [70]. 60
Figura 4.6 - Resistenza elettrica di tracce conduttive con differenti larghezze (1, 2 e 3 mm) e lunghezze (10, 20, 30, 40 e 50 mm), ottenute su compositi PP/MWCNTs (1.5 wt.%). 60
Figura 4.7 - Resistività elettrica superficiale per unità di lunghezza delle tracce conduttive ottenute, in funzione della velocità di scribing, numero di ripetizioni e finitura superficiale. Le colonne con il lato superiore scuro indicano i migliori parametri ottenuti per ciascuna categoria di finitura superficiale [72]. 61
Figura 5.1 - Misure reologiche effettuate su filamenti per stampa FDM di diversi materiali commercialmente disponibili. La linea rossa indica la stabilità termica ideale: risultati al di sopra di essa indicano l'insorgenza di crosslinking nel polimero, mentre risultati al di sotto sono indice di degradazione [76]..... 64

Figura 5.2 - Strumento Perkin-Elmer Pyris 1 DSC. 65
Figura 5.3 - Strumento Mettler Toledo TGA/SDTA851. 66
Figura 5.4 - Strumento Perkin-Elmer FT-IR Frontier. 67
Figura 5.5 - Estrusore monovite 3devo Next 1.0 Advanced. 67
Figura 5.6 - Bobina di PP1 ottenuta per estrusione dei pellets. 68
Figura 5.7 - Stampante FDM Roboze One (Roboze). 68
Figura 5.8 - Estrusore in acciaio inox da 0.6 mm di diametro per stampante FDM. 69
Figura 5.9 - Simulazione di stampa FDM con pattern lineare incrociato a ± 45°, acquisita dal software di slicing Simplify 3D. 72
Figura 5.10 - Pressa a piani caldi per stampaggio a compressione Collin P200T 72
Figura 5.11 - Microscopio ottico Leica DMI 5000 M. 73
Figura 5.12 - Inglobamento dei filamenti con resina acrilica Presi KM-U. A sinistra viene mostrato il posizionamento del filamento; a destra viene mostrato lo stampo dopo aver versato i componenti della resina. 74
Figura 5.13 - Lappatrice Presi Mecatech 234. 74
Figura 5.14 - Sistema di sonicazione utilizzato per rimuovere residui sui campioni inglobati.. 74
Figura 5.15 - Forno Tersid Elite Thermal System Limited BSF 11/22. 75
Figura 5.16 - SEM ThermoFisher Phenom ProX. 75
Figura 5.17 - Stereomicroscopio Leica EZ4W. 76
Figura 5.18 - Picnometro Anton Paar Ultrapyc 5000. 76
Figura 5.19 - Multimetro digitale Siglent SDM3065X. 77
Figura 5.20 - Apparato per prove di resistenza a trazione MTS Criterion Model 43. 78
Figura 5.21 - Caratteristiche geometriche dei provini di tipo 1BA (ISO 527-2:2012) utilizzati nelle prove di trazione [79]. Per le dimensioni quantitative si faccia riferimento alla Tabella 5.6. 78
Figura 6.1 - Curve DSC relative a PP1. 81
Figura 6.2 - Curve DSC relative a PP1/MWCNTs. 83
Figura 6.3 - Curve DSC relative a PP2. 84
Figura 6.4 - Deconvoluzione dei picchi della DSC relativa a PP2, operata mediante software PeakFit. 84
Figura 6.5 - Curve DSC relative a PP2/CFs. 86
Figura 6.6 - Deconvoluzione dei picchi della DSC relativa a PP2, operata mediante software PeakFit. 86

Figura 6.7 - Curve TG relative a PP1 e PP1/MWCNTs. 88
Figura 6.8 - Curve DTG relative a PP1 e PP1/MWCNTs. 88
Figura 6.9 - Curve TG relative a PP2 e PP2/CFs. 90
Figura 6.10 - Curve DTG relative a PP2 e PP2/CFs. 90
Figura 6.11 - Spettri XRD relativi a PP1 e PP1/MWCNTs. 92
Figura 6.12 - Spettri XRD relativi a PP2 e PP2/CFs. 93
Figura 6.13 - Integrazione dello spettro eseguita mediante software Orign: (a) integrazione dell'intero spettro, (b) integrazione dei picchi. 94
Figura 6.14 - Spettri FT-IR relativi a PP1 e PP1/MWCNTs. 95
Figura 6.15 - Spettri FT-IR relativi a PP2 e PP2/CFs. 96
Figura 6.16 - Micrografie relative alle sezioni dei filamenti di PP1 (a sinistra) e PP1/MWCNTs (a destra) ottenute con microscopio ottico ad ingrandimento minimo di 50X. 97
Figura 6.17 - Micrografie relative alle sezioni dei filamenti di PP2 (a sinistra) e PP2/CFs (a destra) ottenute con microscopio ottico ad ingrandimento minimo di 50X. 98
Figura 6.18 - Micrografia relativa alla sezione di un filamento di PP2/CFs ottenuta ad ingrandimento pari a 500X, al fine di evidenziare la sezione delle fibre di carbonio presenti. 98
Figura 6.19 - Immagini relative alle fibre di carbonio presenti all'interno di PP2/CFs, acquisite al microscopio ottico. A sinistra si osserva un ingrandimento 50X, mentre a destra un ingrandimento 200X. 99
Figura 6.20 - Distribuzione dimensionale delle fibre. 99
Figura 6.21 - Curve sforzo-deformazione relative a PP1 101
Figura 6.22 - Curve sforzo-deformazione relative a PP1/MWCNTs 102
Figura 6.23 - Curve sforzo-deformazione relative a PP2 103
Figura 6.24 - Curve sforzo-deformazione relative a PP2/CFs. 104
Figura 6.25 - Provini di PP2/CFs dopo la prova a trazione. 105
Figura 6.26 - Grafici riepilogativi dei risultati ottenuti nelle prove meccaniche. 106
Figura 6.27 - Micrografie relative alle sezioni dei filamenti di PP1/MWCNTs ottenute con microscopio ottico ad ingrandimento di 50X (a sinistra) e 500X (a destra). 108
Figura 6.28 - Micrografie relative alle sezioni dei filamenti di PP2/CFs ottenute con microscopio ottico ad ingrandimento di 50X (a sinistra) e 500X (a destra). 108
Figura 6.29 - Immagini SEM relative a PP1/MWCNTs. Le linee tratteggiate in giallo demarcano la suddivisione tra i vari strati. 109
Figura 6.30 - Immagini SEM relative a PP2/CFs. 110

Figura 6.31 - Provini di PP1/MWCNTs e PP2/CFs dopo funzionalizzazione con fascio laser. 111
Figura 6.32 - Andamento della resistenza superficiale per unità di lunghezza al variare della potenza applicata, mantenendo velocità di scribing costante pari a 100 mm/s. 113
Figura 6.33 - Andamento della resistenza superficiale per unità di lunghezza al variare della velocità di scribing, mantenendo potenza applicata costante pari al 50%. 113
Figura 6.34 - Immagine acquisita mediante stereomicroscopio relativa a PP2/CFs trattato con potenza = 50% e velocità di scribing = 150 mm/s. 114

Indice delle tabelle

Tabella 2.1 - Principali tecnologie di manifattura additiva correlate alle categorie ASTM di appartenenza [6][3][8]. 7
Tabella 2.2 - Tecnologie di manifattura additiva applicabili ai materiali polimerici [9]. 8
Tabella 3.1 - Classificazione IUPAC delle fibre di carbonio [36][39]. 32
Tabella 3.2 - Proprietà meccaniche di fibre di carbonio in funzione del precursore utilizzato per ottenerle [40]. 32
Tabella 3.3 - Proprietà meccaniche di SWCNTs e MWCNTs [48]. 35
Tabella 3.4 - Valori tipici di band gap, resistività e conducibilità elettrica per materiali isolanti, semiconduttori e conduttori[50][51][52]. 38
Tabella 3.5 - Conducibilità elettrica di SWCNTs e MWCNTs [43][44]. 43
Tabella 3.6 - Risultati delle prove a trazione su compositi ABS/MWCNTs al variare dell'angolo di deposizione del filamento e della percentuale in peso di fillers introdotti [66]. 53
Tabella 4.1 - Valori di resistenza superficiale per unità di lunghezza misurati in corrispondenza delle tracce, con i relativi parametri ottimali individuati. P = potenza, S = velocità di scribing, N = numero di passaggi, F = frequenza, D = altezza di defocus [1]. 59
Tabella 5.1 - Caratteristiche dei materiali oggetto di studio.. 64
Tabella 5.2 - Condizioni ottimali individuate per la realizzazione dei filamenti. 67
Tabella 5.3 - Forma e dimensioni dei provini realizzati con la stampante FDM ai fini della caratterizzazione. 70
Tabella 5.4 - Parametri su cui si può agire al fine di regolare il livello di adesione tra il primo strato stampato e il piano di deposizione. 70
Tabella 5.5 - Parametri di stampa ottimali individuati per ciascun materiale, relativi ai provini A, B e C. 71
Tabella 5.6 - Caratteristiche dimensionali dei provini di tipo 1BA (ISO 527-2:2012) utilizzati nelle prove di trazione [79]. Si faccia riferimento alla Figura 5.21. 78
Tabella 6.1 - Dati di output relativi all’analisi DSC su PP1. 81
Tabella 6.2 - Dati di output relativi all’analisi DSC su PP1/MWCNTs. 83
Tabella 6.3 - Dati di output relativi all’analisi DSC su PP2. 84
Tabella 6.4 - Dati di output relativi all’analisi DSC su PP2/CFs. 86
Tabella 6.5 - Dati di output relativi all'analisi TG su PP1 e PP1/MWCNTs. 88
Tabella 6.6 - Dati di output relativi all'analisi TG su PP2 e PP2/CFs. 90

Tabella 6.7 - Risultati dell'integrazione dello spettro XRD eseguita mediante software Origin. 94
Tabella 6.8 - Picchi osservati dall'analisi FT-IR su PP1 e PP1/MWCNTs posti a confronto con i piccchi caratteristici di PP e LLDPE [100], [101]. 95
Tabella 6.9 - Picchi osservati dall'analisi FT-IR su PP2 e PP2/CFs posti a confronto con i picchi caratteristici del PP [101]. 96
Tabella 6.10 - Densità apparente dei filamenti rilevata attraverso picnometria. 100
Tabella 6.11 - Valori di resistività individuati a partire da tre misure di resistenza effettuate. 100
Tabella 6.12 - Risultati prove a trazione eseguite su PP1 102
Tabella 6.13 - Risultati prove a trazione eseguite su PP1/MWCNTs. 103
Tabella 6.14 - Risultati prove a trazione eseguite su PP2. 104
Tabella 6.15 - Risultati prove a trazione eseguite su PP2/CFs. 105
Tabella 6.16 - Valori di resistività e di resistenza superficiale per unità di lunghezza individuati a partire da misure di resistenza effettuate su provini stampati con FDM e a compressione. 107
Tabella 6.17 - Densità apparente dei campioni stampati con FDM rilevata attraverso picnometria. 111
Tabella 6.18 - Misure di resistenza condotte su tracce realizzate su PP1/MWCNTs al variare della potenza. 112
Tabella 6.19 - Misure di resistenza condotte su tracce realizzate su PP1/MWCNTs al variare della velocità di scribing.. 112
Tabella 6.20 - Misure di resistenza condotte su tracce realizzate su PP2/CFs al variare della potenza. 112
Tabella 6.21 - Misure di resistenza condotte su tracce realizzate su PP2/CFs al variare della velocità di scribing. 112

1. Introduzione

1.1 Inquadramento

L'interesse nei confronti dei compositi a matrice polimerica rinforzati con fillers carboniosi si è ampiamente accresciuto negli ultimi anni, in virtù delle loro interessanti caratteristiche meccaniche, elettriche e termiche. Tali materiali, infatti, possono adeguarsi ad esigenze strutturali, grazie alle loro peculiari proprietà specifiche, e, soprattutto, funzionali, nell'ambito dell'elettronica flessibile, della sensoristica, dei dispositivi ottici, dei componenti elettrici e dei dispositivi medici, divenendo sfruttabili per un'ampia gamma di applicazioni [1]. D'altra parte, la quantità limitata presente in natura, il prezzo crescente e la domanda in aumento di materiali convenzionali, con particolare riferimento ai metalli, mettono oggi in luce la necessità di nuovi materiali che possano garantire costi ridotti unitamente ad elevate prestazioni funzionali e meccaniche.

Inoltre, di pari passo allo sviluppo di nuovi materiali, da alcune decine di anni si sono affacciate sul mercato le tecniche di *additive manufacturing*, sempre più innovative e all'avanguardia, potenzialmente capaci di attuare un radicale cambiamento di paradigma sulle tecniche di formatura che da sempre hanno caratterizzato i manufatti polimerici. Tra queste, la tecnologia *Fused Deposition Modeling (FDM)* sta riscuotendo sempre maggiore successo e affermazione, grazie alla sua versatilità e al basso costo d'investimento iniziale.

E' proprio in tale contesto che si colloca il presente lavoro di tesi, avendo come scopo, altresì, la fabbricazione di compositi polimerici mediante tecniche di manifattura additiva e successiva loro funzionalizzazione mediante fascio laser. Nello specifico, è stato studiato l'effetto dell'addizione di fillers carboniosi con dimensioni micro- e nano-metriche (fibre e nanotubi di carbonio) su matrici polimeriche a base di polipropilene, prevedendo la realizzazione di tali compositi con tecnologia FDM; successivamente si è provveduto ad incrementare localmente la conducibilità elettrica mediante tracciatura con fascio laser (*laser writing)*.

1.2 Obiettivi e approccio metodologico

Il presente elaborato si pone come obiettivo primario lo studio della processabilità del polipropilene e dei relativi compositi realizzati mediante l'addizione di nanotubi e fibre di carbonio, con tecnologia FDM. La scelta di utilizzare il polipropilene come matrice trae origine dal fatto che, nonostante la sua grande versatilità ed economicità, tale polimero non venga ancora utilizzato frequentemente come materiale ottimizzato per la stampa FDM, a causa della spiccata tendenza a cristallizzare, da cui derivano problemi di ritiro e *warping*, e a causa di criticità nell'adesione al piano di deposizione.

Inoltre, viene effettuato uno studio preliminare relativo alla possibilità di realizzare tracce conduttive sulla superficie dei compositi ottenuti, incrementando localmente la conduttività elettrica mediante trattamento con fascio laser, secondo la tecnica di *laser writing*. Il fine ultimo della funzionalizzazione è la possibilità di sostituire i tradizionali filamenti metallici, da sempre utilizzati come mezzo per il trasporto di segnale elettrico, permettendo di realizzare, in futuro, circuiti elettrici *metal-free*, sfruttabili in numerose applicazioni.

L'attività di ricerca ha avuto inizio, nel *Capitolo 2*, a partire dall'analisi dello stato dell'arte, analizzando in modo scientifico la tecnica di stampa FDM, con particolare riferimento alla

definizione dei parametri di processo e su come questi possano incidere, in modo più o meno determinante, sull'ottenimento del prodotto finito. Successivamente, nel *Capitolo 3*, lo studio è stato incentrato sull'approfondimento delle caratteristiche proprie di nanotubi di carbonio e fibre di carbonio, oggetto di sempre maggiore interesse nella comunità scientifica. Più in dettaglio, sono state evidenziate, anche attraverso l'impiego di modelli matematici, le modalità con cui le suddette fasi di rinforzo possano influenzare le proprietà meccaniche ed elettriche, spesso in modo radicale. Inoltre, sono stati passati in rassegna alcuni dei più importanti studi ad oggi presenti in letteratura in merito alla stampa FDM di compositi a matrice polimerica additivati con fillers carboniosi, al fine di evidenziare i risultati finora raggiunti. Infine, nel *Capitolo 4*, è stata presa in esame la tecnica di funzionalizzazione superficiale dei compositi mediante trattamento con fascio laser, ponendo l'accento sui risultati ottenuti negli studi sperimentali pubblicati sino ad ora sull'argomento.

Questa prima fase di ricerca sullo stato dell'arte ha permesso di definire e organizzare in modo consapevole lo studio sperimentale (*Capitolo 5* e *Capitolo 6*), che è stato cronologicamente articolato nel modo seguente:

1. Realizzazione dei filamenti necessari ad alimentare il processo di stampa FDM (ove necessario);
2. Caratterizzazione dei materiali utilizzati, mediante analisi termiche (DSC, TG), composizionali (XRD, FTIR), microstrutturali (osservazione con microscopia ottica, misura della densità) ed elettriche (misura della resistività elettrica);
3. Stampa di provini con diversa geometria mediante tecnologia FDM;
4. Caratterizzazione dei campioni ottenuti per FDM, mediante test meccanici (prove a trazione), analisi microstrutturali (osservazione con microscopia ottica ed elettronica, misura della densità) ed elettriche (misura della resistività elettrica);
5. Funzionalizzazione mediante fascio laser, al fine di ottenere tracce conduttive sulla superficie dei provini stampati;
6. Caratterizzazione elettrica (misura della resistenza elettrica superficiale) e microstrutturale (osservazione con stereomicroscopio) dei provini post-funzionalizzazione.

Le attività di ricerca sperimentale, caratterizzazione e stampa mediante FDM sono state condotte presso i laboratori del *Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT)* del *Politecnico di Torino*. L'attività di funzionalizzazione laser è stata svolta presso i laboratori del *Centro Ricerche Fiat* di *Torino*.

2. Additive manufacturing mediante Fused Deposition Modeling

Con il termine *additive manufacturing (AM)*, o *manifattura additiva*, si è soliti indicare una classe di tecnologie di produzione che permette l'ottenimento di oggetti tridimensionali realizzati in materiali polimerici, metallici o ceramici, a partire da modelli virtuali, mediante l'addizione successiva di strati [3].
Fino ad alcuni decenni addietro, i principi fondamentali delle tecniche di realizzazione dei componenti strutturali e funzionali erano rimasti sostanzialmente invariati rispetto a quanto introdotto nella prima e seconda rivoluzione industriale: gli oggetti venivano fabbricati a partire dall'ottenimento di strutture geometriche semplici che, successivamente, venivano trasformate nei prodotti finali mediante rimozione di materiale o attraverso sagomatura con opportuni strumenti e stampi.
Solo a partire dagli anni '80 venne avviata una radicale innovazione dei processi produttivi che, ispirandosi alla natura, dove tutte le strutture organiche si formano molecola per molecola e strato per strato, prevedeva la realizzazione degli oggetti mediante tecniche additive [4].
Tale novità venne, tuttavia, inizialmente impiegata esclusivamente nel settore della prototipazione, dove la possibilità di "stampare" rapidamente un componente permetteva un facile e poco oneroso processo di testing di un prodotto, prima di avviarlo alla produzione in larga scala. Recentemente, l'evoluzione nello sviluppo dei materiali e dei processi ha permesso lo sdoganamento delle tecnologie additive dall'originario campo d'applicazione, ampliandone l'uso come metodo di produzione indipendente dai processi tradizionali e autorizzandone, altresì, la conversione del termine nativo "*Rapid Prototyping*" in "*Additive Manufacturing*", oggi più comunemente utilizzato[4].
Nel seguente capitolo, dopo aver introdotto una breve panoramica dei principali aspetti comuni alle tecniche di manifattura additiva, viene descritto il processo FDM in dettaglio, focalizzandosi in modo particolare sui parametri di processo coinvolti e su come essi possano influire in modo determinante sul prodotto finito.

2.1 Introduzione ai processi di additive manufacturing

Attualmente, esistono numerose tecnologie produttive di tipo additivo, classificate in relazione alla tipologia di materiale di partenza utilizzato e al tipo di processo adottato. I diversi processi di produzione AM sono costituiti da alcuni step caratterizzanti, di seguito cronologicamente indicati [3]:

1) Creazione del modello tridimensionale, mediante l'assistenza di programmi CAD (*computer aided design*);
2) Discretizzazione del modello CAD di origine, mediante conversione in formato STL (*standard triangle language*), che consiste nella suddivisione dell'oggetto virtuale in elementi finiti. All'aumentare del numero di tali elementi per unità di volume, si otterrà una migliore risoluzione del file STL e, in ultima analisi, una migliore qualità del prodotto;
3) Conversione del file STL precedentemente ottenuto, in formato G-code, ovvero un file che contiene le istruzioni di stampa in un linguaggio tale da poter essere interpretato dalla macchina di stampa. Tale operazione viene effettuata mediante l'uso di software di *slicing*, i quali provvedono a sezionare il modello, già precedentemente discretizzato, in strati più o meno sottili, e a settare i parametri di stampa;

4) Realizzazione del componente strato per strato attraverso il processo di stampa, fornendo alla macchina il file in formato G-code.

Gli step sopra descritti sono rappresentati schematicamente in Figura 2.1:

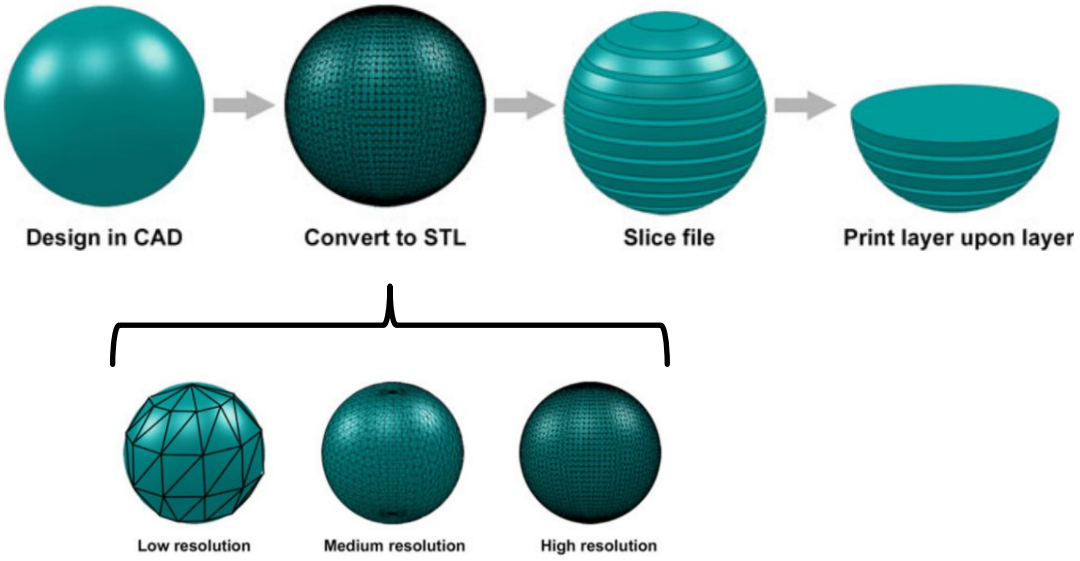

Figura 2.1 - Step caratterizzanti relativi ai processi di fabbricazione mediante additive manufacturing [5].

La scelta di produrre mediante *additive manufacturing* può presentare numerosi vantaggi rispetto all'impiego dei processi convenzionali; tuttavia, affinché ciò possa verificarsi è necessario comprendere quali esigenze sussistano ai fini della produzione di un determinato oggetto e verificare che queste possano sposarsi ottimamente con i vantaggi intrinseci offerti dai processi di manifattura additiva. In altre parole, affinché l'utilizzo delle tecnologie AM sia vantaggioso e non risulti maggiormente oneroso rispetto alle tecniche convenzionali, questo deve portare valore aggiunto al prodotto (giustificando così un prezzo di vendita più elevato) o condurre ad una riduzione dei costi relativi al proprio ciclo di vita. Al fine di comprendere quanto appena asserito, vengono di seguito descritte alcune condizioni che possono (o meno) far ricadere la scelta su questa famiglia di processi produttivi [3][5][6][7]:

- *Complessità del componente*:
  la produzione additiva consente l'ottenimento di oggetti con geometrie complesse, che non avrebbero potuto essere facilmente realizzate tramite metodi tradizionali. Inoltre, per la produzione convenzionale, all'aumentare della complessità geometrica si registra un aumento del costo unitario, fino a sfociare nella concreta impossibilità di realizzazione. L'AM segue invece un andamento opposto, in quanto il costo, in generale, non si accresce all'aumentare della complessità della parte (Figura 2.2).
  D'altro canto, tale considerazione ha come conseguenza il fatto che la realizzazione di un componente geometricamente molto semplice possa spesso non risultare conveniente tramite additive manufacturing.

Figura 2.2 - Andamento del costo unitario di fabbricazione in funzione della complessità del design dell'oggetto da realizzare. Viene posto in evidenza il confronto tra tecniche di manifattura additiva e tecniche di manifattura tradizionali [5].

- *Necessità di realizzare assemblaggi*:
  un componente tipicamente costituito da più parti semplici può essere realizzato mediante AM producendo una singola parte più complessa, in un unico step, eliminando così i costi di assemblaggio.

- *Flessibilità*:
  la realizzazione di oggetti mediante tecniche di manifattura additiva permette una riduzione sostanziale, e, al limite, il completo azzeramento, del tempo di immissione sul mercato (*time-to-market*) di un qualsiasi nuovo prodotto. Ciò apre le porte alla cosiddetta produzione "*on-demand*", ovvero ad una realtà in cui i prodotti vengono realizzati esclusivamente quando e come richiesto, consentendo la personalizzazione per ogni cliente, a dispetto di quanto avviene con i processi produttivi tradizionali, che necessitano fino a diversi mesi di tempo per lo sviluppo di un singolo componente prima della sua commercializzazione.
  Tale scenario comporta, inoltre, un radicale cambiamento della filiera (Figura 2.3), riducendo al minimo la necessità di trasporto e stoccaggio del prodotto e, di conseguenza, l'impronta ecologica (*foot-print*) associata a questi ultimi.

Figura 2.3 - Confronto tra la struttura della filiera attuale (a) e la possibile filiera del futuro (b), in riferimento alla realizzazione dei prodotti, rispettivamente, con approcci tradizionali e additivi [5].

- *Volumi produttivi*:
  l'*additive manufacturing* risulta generalmente conveniente in termini di costi e tempi (intesi come tempi di mera realizzazione del prodotto) solo nel caso di produzioni in scala limitata o, al limite, in scala intermedia, come indicato nel seguente grafico (Figura 2.4).

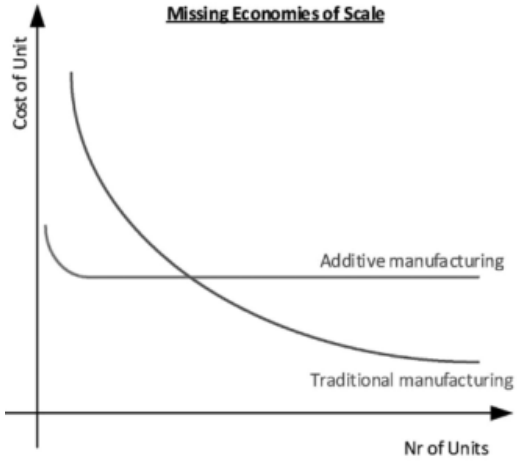

Figura 2.4 - Andamento del costo unitario di fabbricazione in funzione del numero di oggetti da realizzare da realizzare. Viene posto in evidenza il confronto tra tecniche di manifattura additiva e tecniche di manifattura tradizionali [6].

- *Tasso di utilizzazione del materiale*:
  le tecniche di manifattura additiva permettono una riduzione sostanziale del dispendio di materiale in scarti di lavorazione. La frazione di materiale utilizzato è pari a circa 90-98% [7].

- *Ottimizzazione della massa del prodotto*:
  mediante *additive manufacturing* risulta possibile implementare la cosiddetta "*topology optimisation*", ovvero un metodo matematico che permette, servendosi dell'analisi agli elementi finiti, di rimuovere in modo iterativo il materiale non necessario per la realizzazione di un dato componente, mantenendo proprietà meccaniche sufficienti alla destinazione d'uso. Un esempio è riportato in Figura 2.5.
  Tale metodologia di ottimizzazione della massa può essere applicata, almeno in linea teorica, anche ai metodi di produzione convenzionali, ma risulta difficilmente applicabile a causa degli elevati costi e tempi che comporterebbe.

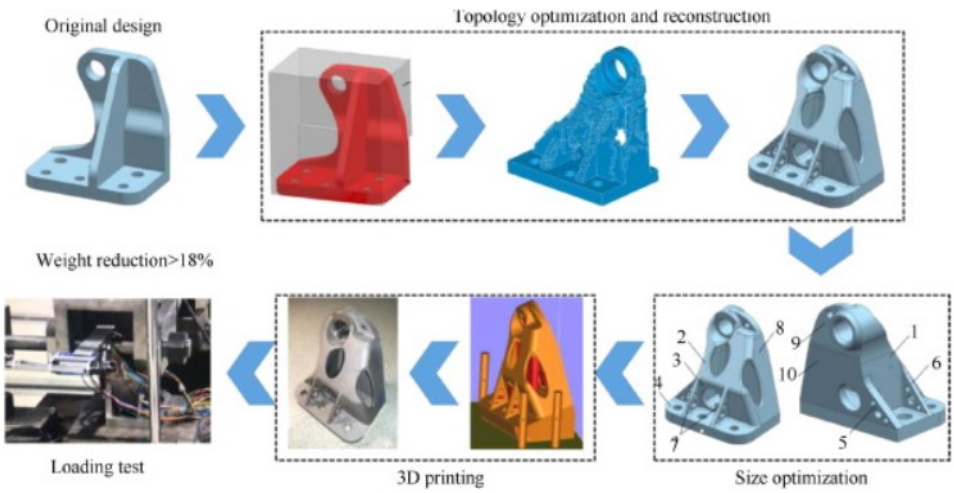

Figura 2.5 - Realizzazione di una staffa per applicazione aerospaziali mediante stampa 3D [6].

I vari processi di manifattura additiva ad oggi esistenti sono suddivisi secondo gli standard definiti dal comitato ASTM F42 in sette categorie. Ogni categoria comprende numerose tecnologie, sviluppate da diverse aziende e caratterizzate da specifiche peculiarità [6][3]. Di seguito viene riportata una tabella (Tabella 2.1) che correla le principali tecnologie utilizzate alle categorie ASTM di appartenenza, fornendo inoltre una breve descrizione di queste ultime.

Tabella 2.1 - Principali tecnologie di manifattura additiva correlate alle categorie ASTM di appartenenza [6][3][8].

Categoria ASTM	*Descrizione*	*Tecnologie più diffuse*
Tecniche basate sull'estrusione di materiale (*Material extrusion*)	Consiste nel forzare materiale polimerico attraverso un ugello riscaldato, che ne permette la deposizione su di un supporto di base, strato per strato	Fused Deposition Modeling (FDM)
Produzione additiva per fusione in letto di polvere (*Powder bed fusion*)	Un fascio elettronico o laser viene usato per fondere selettivamente un letto di polvere, strato per strato	Direct Metal Laser Sintering (DMLS) Electron Beam Melting (EBM) Selective Heat Sintering (SHS) Selective Laser Melting (SLM) Selective Laser Sintering (SLS)
Sistemi basati sulla fotopolimerizzazione in vasca (*VAT photopolymerization*)	Radiazione UV viene utilizzata per polimerizzare o indurire selettivamente resina fotopolimerizzabile in una vasca, strato per strato	Continuous Liquid Interface Production (CLIP) Solid Ground Curing (SGC) Direct Light Processing (DLP) Stereolithography (SLA)
Tecniche a getto di materiale (*Material jetting*)	Trasposizione tridimensionale di una stampante a getto d'inchiostro bidimensionale, in cui il materiale viene spruzzato su un supporto di base	Material Jetting (MJ) Drop On Demand (DOD) NanoParticle Jetting (NPJ)
Tecniche basate sulla tecnologia "*Binder Jetting*"	Un legante liquido viene depositato in punti specifici in modo da legare le particelle di polvere, strato per strato	Binder Jetting (BJ)
Tecniche basate sulla laminazione	Fogli di materiale vengono uniti insieme strato per strato a formare un unico pezzo, che viene poi opportunamente sagomato	Laminated Object Manufacturing (LOM) Ultrasonic Consolidation (UC o UAM)
Tecnologie di deposizione ad energia diretta (*Direct energy deposition*)	Materiale metallico sotto forma di polvere o filo viene depositato e fuso localmente tramite fascio elettronico o laser	Laser Engineered Net Shaping (LENS) Directed Light Fabrication Direct Metal Deposition 3D Laser Cladding

Dato l'ampio spettro di tecniche attualmente disponibili sul mercato e l'obiettivo stesso del presente elaborato, questa trattazione non si soffermerà sulla descrizione delle specificità di ogni singola tecnologia, bensì verranno brevemente citate le principali metodologie impiegate nella produzione di manufatti polimerici, focalizzandosi successivamente sulla stampa mediante *Fused Deposition Modeling*, oggetto centrale dei prossimi paragrafi.

Le tecnologie applicabili ai materiali polimerici ad oggi commercialmente fruibili sono riassunte nella seguente tabella (Tabella 2.2).

Tabella 2.2 - Tecnologie di manifattura additiva applicabili ai materiali polimerici [9].

Nome tecnologia	*Forma del materiale polimerico in input al processo*
Fused Deposition Modeling (FDM)	Filamento polimerico termoplastico
Selective Laser Sintering (SLS)	Polveri di polimeri termoplastici
VAT photopolymerization (CLIP, SGC, DLP, SLA)	Resina termoplastica o termoindurente liquida fotopolimerizzabile
Laminazione (LOM, UC)	Laminati polimerici

Indubbiamente, il più diffuso e, per molti aspetti, più promettente processo AM si concretizza nella tecnologia FDM, in quanto tecnica di stampa 3D più semplice ed economica, oltre che ampiamente utilizzata in vari settori industriali [3].

2.2 La tecnologia Fused Deposition Modeling (FDM)

La tecnologia di manifattura additiva ad oggi di gran lunga più popolare prende il nome di *Fused Deposition Modeling*, inizialmente proposta e brevettata da S. Scott Crump nel 1989 e successivamente prodotta e commercializzata, a partire dal 1992, dall'azienda americana *Stratasys, Ltd*, da lui fondata [6][3].

2.2.1 Principio base di funzionamento

La tecnologia FDM si basa sull'utilizzo di polimeri in forma di filamento. Questo, avvolto in una bobina, alimenta in modo continuo un estrusore riscaldato, che permette di far raggiungere al materiale una temperatura tale da indurre lo stato gommoso o fuso, a seconda che il polimero in uso sia completamente amorfo o semicristallino. Questo, fuoriuscendo dall'estrusore mediante un ugello (posizionato in testa all'estrusore stesso), viene depositato sul piano di deposizione (*printing platform*), strato per strato, fino ad ottenere la forma e le dimensioni del prodotto desiderate.
Durante la deposizione l'estrusore si può muovere lungo tre gradi di libertà, corrispondenti alla tre coordinate spaziali, secondo quanto stabilito dalle istruzioni fornite mediante il codice G-code che viene simultaneamente interpretato dalla stampante [3].
Man mano che il materiale viene depositato, raffreddandosi, la sua temperatura scende al di sotto della temperatura di transizione vetrosa e, contestualmente, si genera un legame con il materiale adiacente precedentemente depositato. Non appena viene terminata la deposizione di un intero strato, il piano di deposizione trasla verso il basso, lungo l'asse z, in misura pari allo spessore del filamento, e viene avviata la deposizione dello strato successivo [10].
Così facendo, una volta completata la stampa, si ottiene una struttura tridimensionale costituita da un insieme di strati permanentemente legati [9].

La formazione di legami tra i filamenti polimerici depositati è resa possibile grazie all'energia termica fornita al materiale durante il processo di estrusione. In particolare, la qualità del legame dipende dalla crescita dei ponti di contatto tra filamenti adiacenti, comunemente detti "colli", dalla diffusione molecolare e dalla randomizzazione delle catene polimeriche attraverso l'interfaccia, come mostrato in Figura 2.2 [10].

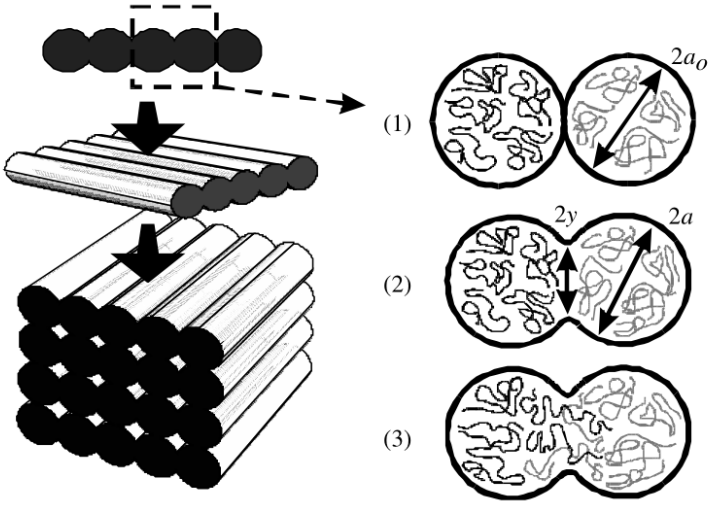

Figura 2.6 - Formazione del legame tra due filamenti polimerici durante un processo di stampa FDM: (1) contatto superficiale; (2) crescita dei "colli"; (3) diffusione molecolare all'interfaccia e randomizzazione delle catene polimeriche [10].

Dunque, sebbene il termine "sinterizzazione" sia normalmente utilizzato nel campo dei materiali ceramici e metallici per descrivere la coalescenza tra le particelle che si verifica al di sotto del punto di fusione, l'espressione viene in ogni caso accettata in letteratura al fine di descrivere la coalescenza dei materiali polimerici, che si realizza nell'intervallo di temperature compreso tra la transizione vetrosa e la fusione (nel caso di polimeri semicristallini) [10].

La scelta dell'ugello, in termini di materiale e di diametro, dipende dalle esigenze dettate dal materiale da stampare. In alcune stampanti FDM, dette ad estrusore multiplo, è possibile utilizzare più ugelli di estrusione per depositare polimeri diversi, ove vengano richiesti gradienti composizionali nell'oggetto. Tale sistema si rileva inoltre indispensabile nel caso di specifiche geometrie che prevedano parti sporgenti; in questo caso risulta, infatti, necessaria la realizzazione di un supporto durante la stampa, che, al termine della stessa, può essere rimosso meccanicamente o facendo uso di appositi solventi, a seconda del polimero utilizzato. In aggiunta, in specifici casi, le macchine possono essere provviste di una camera chiusa riscaldabile in cui avviene l'estrusione e la deposizione, al fine di permettere la stampa di polimeri con temperature di transizione vetrosa e/o fusione più elevate o semplicemente allo scopo di ridurre al minimo i gradienti termici [3].

Infine, i componenti stampati possono essere puliti in superficie, levigati e/o verniciati al fine di migliorarne sia l'aspetto superficiale che quello funzionale.

Nelle figure seguenti è illustrato il processo di stampa FDM (Figura 2.7) e il relativo diagramma di flusso semplificato (Figura 2.8).

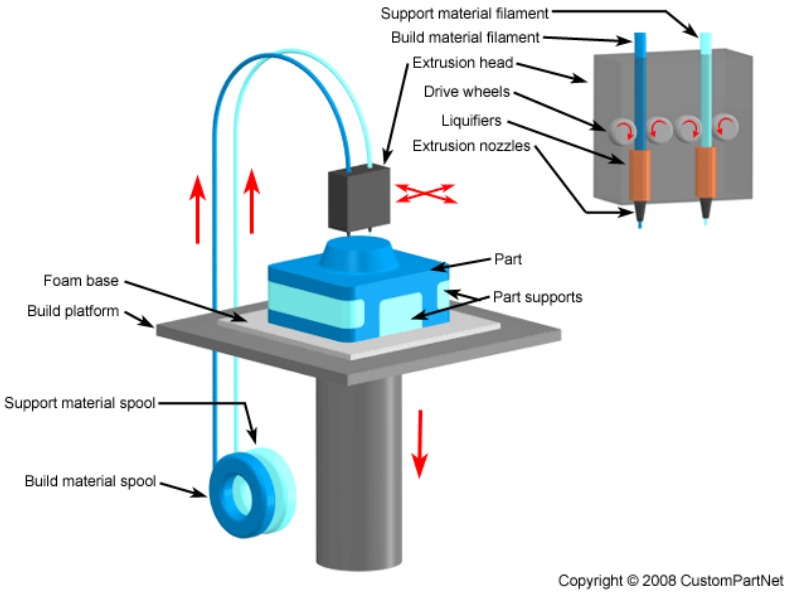

Figura 2.7- Illustrazione del processo di stampa FDM, nel caso di una stampante dotata di doppio estrusore [11].

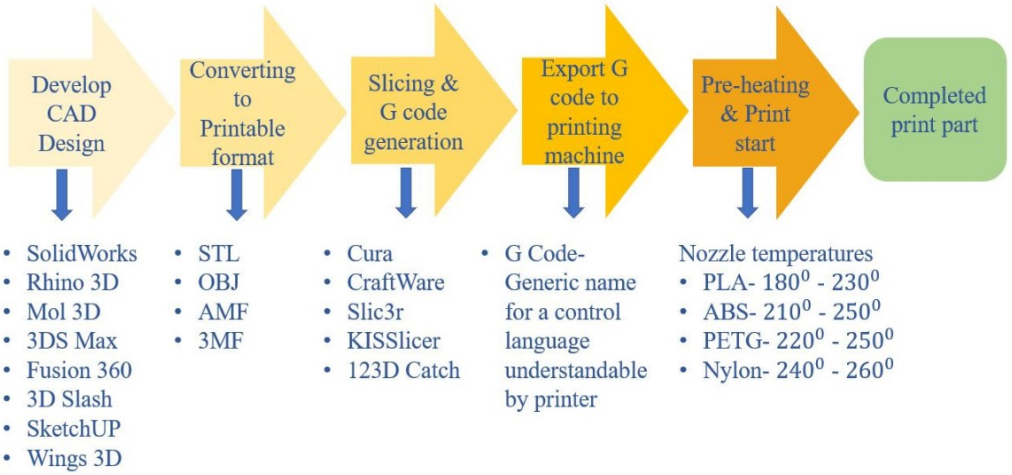

Figura 2.8 - Diagramma di flusso semplificato del processo di stampa FDM, con indicazione dei principali tipi di software e materiali utilizzati [12].

2.2.2 Vantaggi e svantaggi

Il principale punto di forza del processo FDM risiede nella vasta gamma di materiali impiegabili; infatti, il requisito chiave che rende un polimero adatto a questo tipo di tecnologia è che sia un termoplastico con temperature di fusione e solidificazione accessibili utilizzando l'hardware in dotazione alla stampante [3][9].
Inoltre, il costo relativamente ridotto, in particolare tra le macchine *entry-level*, e le proprietà meccaniche raggiunte, che si dimostrano essere tra le migliori nei processi di additive manufacturing, rendono il metodo FDM molto attraente in innumerevoli settori [3][9].

Ciò nonostante, a dispetto dei tempi di messa a punto del processo molto contenuti, lo svantaggio principale derivante dall'utilizzo di questa tecnologia è dato dalla velocità di realizzazione piuttosto

ridotta. Infatti, si deve anche tener conto dell'inerzia nel moto dell'estrusore, ovvero della perdita di tempo in fase di decelerazione e accelerazione dello stesso durante i continui cambiamenti di direzione [13]. Un altro aspetto critico riguarda alcune limitazioni intrinseche, quali l'accuratezza, l'anisotropia e la scarsa finitura superficiale. Riguardo al primo problema, ciò è dovuto alla forma circolare degli ugelli, che rende impossibile disegnare angoli acuti e spigoli, portando ad inevitabili arrotondamenti; inoltre, riferendosi sempre alle stampanti prodotte da *Stratasys, Ltd*, lo spessore dei singoli strati depositati, seppur ridotto nei modelli più costosi, non può essere inferiore a 0.078 mm, con conseguente impossibilità di realizzare dettagli molto precisi ed evidenti linee di separazione tra i singoli strati. In relazione all'anisotropia, a seconda dei parametri di deposizione e dell'orientazione di stampa si può ottenere una più o meno elevata isotropia meccanica nel piano x – y (orizzontale), ma, inevitabilmente, le proprietà meccaniche dei campioni stampati in direzione dell'asse z (verticale) sono visibilmente inferiori rispetto a quelle misurate lungo il piano x – y a causa delle connessioni relativamente deboli tra gli strati [13].

Viene infine presentato un confronto quantitativo tra le caratteristiche fisico-meccaniche di prodotti realizzati con FDM e prodotti ottenuti mediante *injection moulding*, una delle tecnologie più performanti utilizzate nella produzione di oggetti polimerici. A tal proposito, viene riportato uno studio condotto da *Lay et al.* [14] su comuni polimeri termoplastici (PLA, ABS, Nylon 6) ottenuti per stampa FDM e *injection molding*. Nello specifico, si evidenzia un'importante differenza in merito all'assorbimento d'acqua, in media più elevato di circa il 100% nel caso di realizzazione mediante FDM, dovuto alla presenza di vuoti tra gli strati stampati, come confermato da analisi SEM (Figura 2.9). Ciò è con molta probabilità attribuibile alla distribuzione non uniforme dei filamenti polimerici fusi durante l'estrusione ed alla scarsa adesione tra filamenti appartenenti a layer adiacenti. Di contro, mediante stampaggio ad iniezione, l'alta pressione utilizzata induce un elevato riempimento dello stampo con conseguente ridotta porosità.

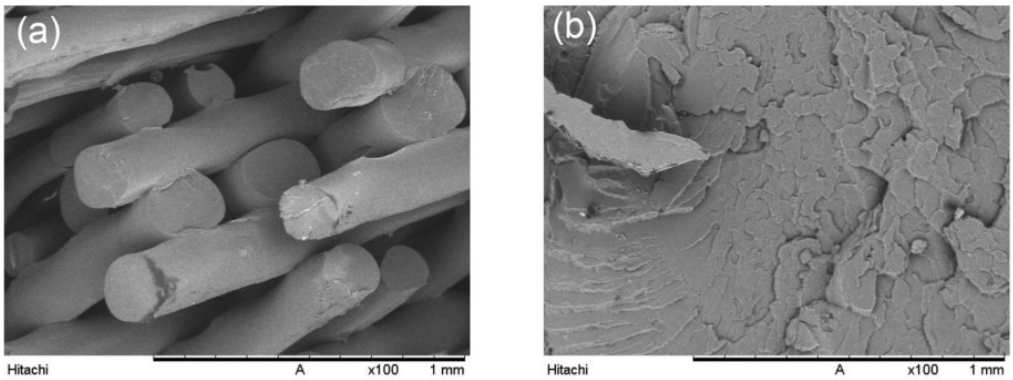

Figura 2.9 - Immagini SEM delle superfici di frattura di due campioni realizzati in ABS mediante stampa FDM (a) e injection molding (b) [14].

La presenza di vuoti si traduce in un decadimento delle proprietà meccaniche rispetto allo stampaggio ad iniezione, con particolare riferimento alla resistenza a trazione, all'allunamento a rottura e, anche se in misura minore (specie per ABS e Nylon 6) al modulo elastico. Di seguito, vengono presentati i dati relativi al confronto quantitativo delle proprietà meccaniche tra i due processi di formatura esaminati nello studio (Figura 2.10).

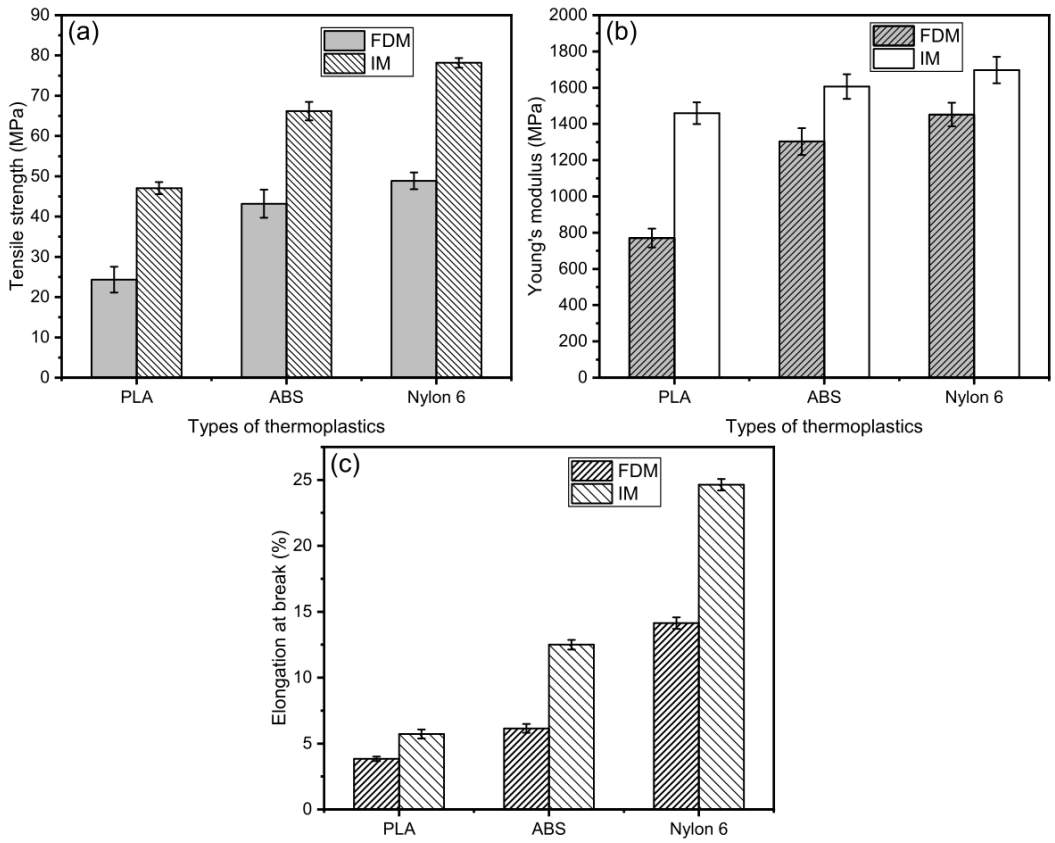

Figura 2.10 - Proprietà meccaniche di PLA, ABS e Nylon 6 stampati con FDM e injection molding: (a) resistenza a trazione; (b) modulo di Young; (c) allungamento a rottura [14].

Si riporta, inoltre, un grafico a ragnatela che permette un confronto qualitativo delle caratteristiche dei due processi presi in esame (Figura 2.11) [15].

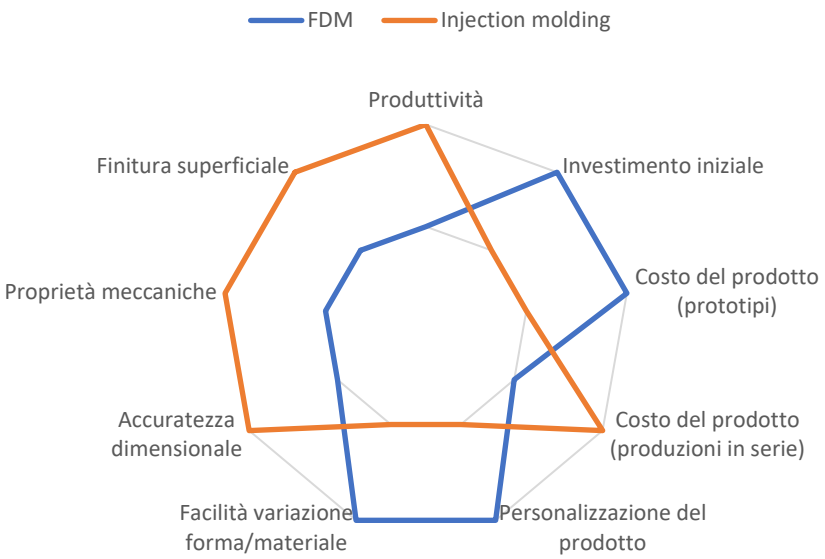

Figura 2.11 - Grafico a ragnatela di confronto tra FDM e injection molding. La linea esterna indica un risultato migliore

Quanto sopra descritto mette in luce l'esigenza di migliorare le proprietà meccaniche dei materiali termoplastici conseguibili mediante stampa FDM. Una delle possibili soluzioni si esplica nella possibilità di introdurre fasi di rinforzo, quali, ad esempio, fibre di carbonio e nanotubi di carbonio, realizzando così materiali compositi più performanti [16].

2.2.3 Materiali

Come già accennato, in contrasto con altri processi AM, la tecnologia FDM, e, in generale l'intera categoria di processi di manifattura additiva basati sull'estrusione, consentono di utilizzare un'ampia gamma di polimeri termoplastici, commercializzati in forma di bobine di filamenti, con prezzi accessibili. Tuttavia, sino a pochi anni fa, i materiali disponibili erano limitati all'acido polilattico (PLA) e all'acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), grazie al loro facile ottenimento in forma di filamento e per la loro facilità di stampa (in termini di basse temperature richieste e assenza di distorsioni) anche utilizzando macchine FDM appartenenti alla fascia *entry-level*. Per tali ragioni, ancora oggi continuano ad essere i più commercializzati. Solo di recente, le alternative sul mercato sono aumentate in modo consistente, come indicato in Figura 2.12 [17].

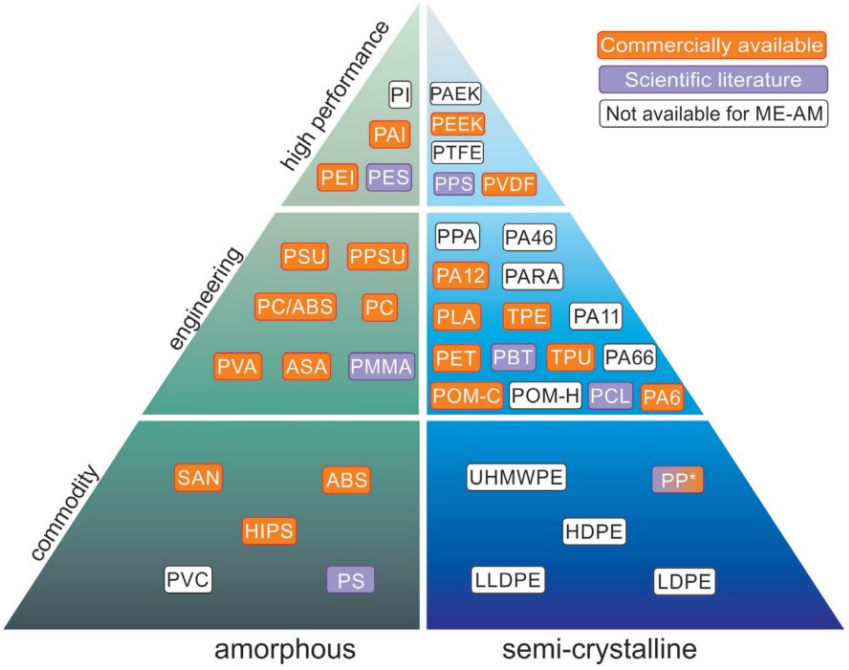

Figura 2.12 - Piramide dei materiali polimerici termoplastici, in funzione della disponibilità commerciale per il mercato della stampa FDM [17].

Ciò nondimeno, soltanto PC e PET possono oggi essere considerati materiali ottimizzati per FDM alla stregua di PLA e ABS. Infatti, la maggior parte degli altri materiali, anche se già commercializzati, necessitano ancora di ulteriori miglioramenti in termini di lavorabilità, stabilità e accuratezza per poter ottimizzare il processo di stampa e renderlo riproducibile.
Inoltre, osservando ancora la Figura 2.12, si osserva come quasi tutti i polimeri amorfi siano ampiamente disponibili in commercio, grazie al ridotto coefficiente di espansione termica, che ne facilita la processabilità, soprattutto in termini di ritiro, deformazione e distorsione. Purtroppo, caratteristiche comuni a molti di essi sono bassa tenacità, ridotte temperature di servizio e debole resistenza all'attacco chimico. Al contrario, polimeri semicristallini come il PE e il PP, noti per le

loro ottime proprietà e la loro convenienza in termini economici, risultano particolarmente difficili da lavorare a causa del loro elevato grado di cristallinità. Per tale ragione sono in corso numerosi studi e ricerche volti a renderli effettivamente fruibili nell'ambito dei processi FDM [17].

2.3 Parametri di processo per la stampa FDM

I risultati ottenibili mediante la tecnologia FDM sono fortemente influenzati dai parametri di stampa impostati, variando i quali è possibile passare da un esito mediocre ad un prodotto ottimizzato secondo le caratteristiche desiderate. Dunque, la comprensione delle interrelazioni che sussistono tra i vari parametri e l'ottimizzazione di questi ultimi risulta essenziale ai fini dell'incremento della qualità di stampa. Tale risultato è, altresì, uno degli obiettivi cardine del presente lavoro di tesi.

A tal proposito, nello schema seguente (Figura 2.13) vengono riportati i parametri più significativi relativi al processo in questione [6][3].

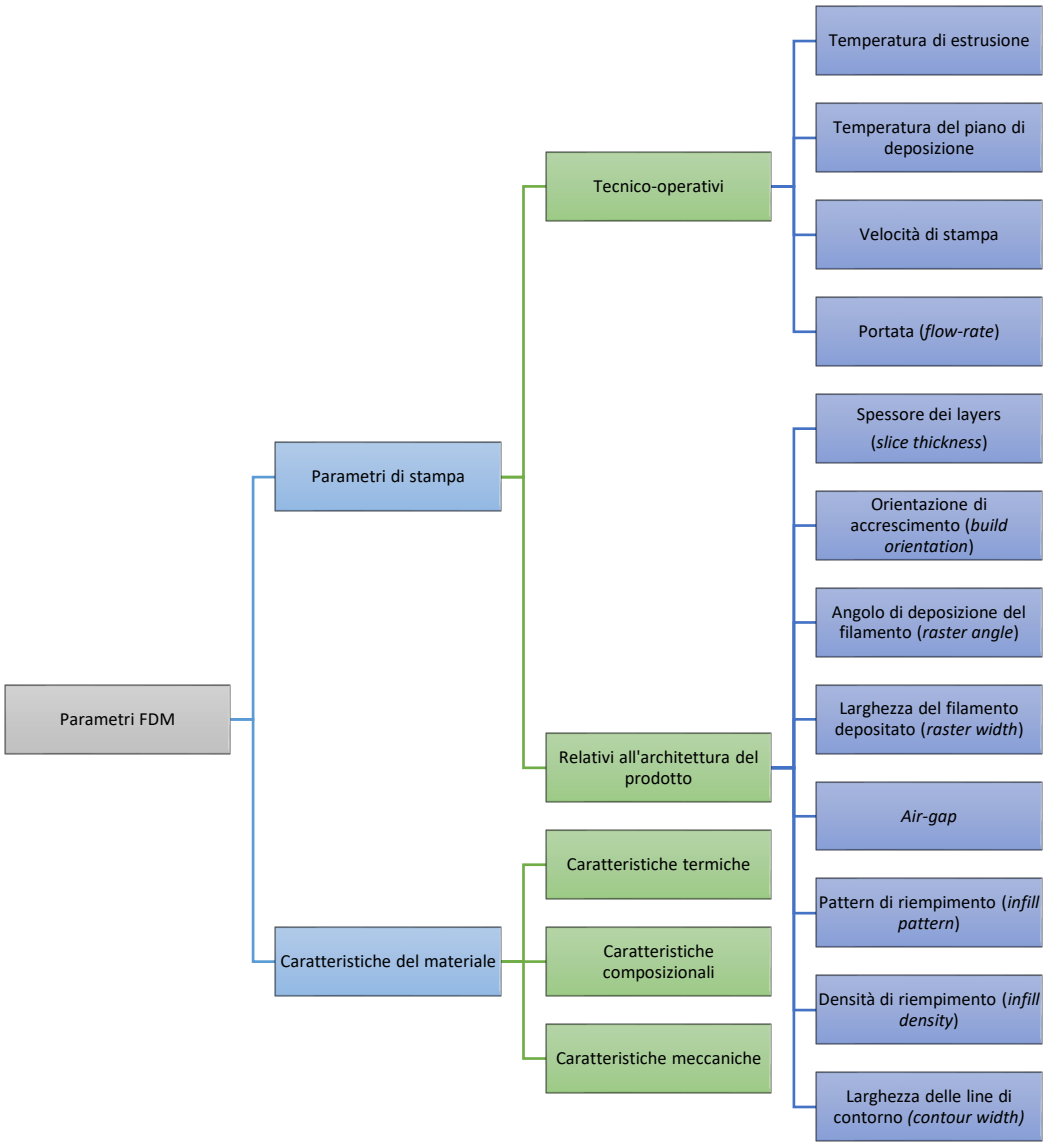

Figura 2.13 - Rappresentazione schematica dei principali parametri rilevanti in un processo di stampa FDM.

Dall'osservazione dello schema in Figura 2.13, è possibile evidenziare la presenza di due categorie di parametri: i parametri di stampa e le caratteristiche del materiale. I primi, che includono i parametri tecnico-operativi, ovvero le impostazioni proprie dell'hardware della macchina, e i parametri relativi all'architettura del prodotto che si vuole ottenere, sono quei settaggi che l'utente specificherà sul software di *slicing* ai fini della generazione dei file G-code; le caratteristiche del materiale indicano invece le proprietà del filamento che viene estruso attraverso l'ugello (in termini di caratteristiche termiche, composizionali e meccaniche) [3].

Al fine di comprendere l'importanza di tali parametri all'atto della stampa, questi verranno descritti singolarmente, ponendo successivamente in evidenza le modalità con cui gli stessi influenzano regolarmente il processo e le proprietà del componente finale.

2.3.1 Definizione dei parametri di processo

Parametri tecnico-operativi

- *Temperatura di estrusione*
  La temperatura di estrusione è la temperatura raggiunta dall'estrusore e dall'ugello grazie all'apporto di calore fornito da elementi riscaldanti opportunamente posizionati al loro interno, allo scopo di fondere il polimero di cui è costituito il filamento e permettere una facile estrusione. La massima temperatura raggiungibile è una caratteristica intrinseca alla stampante, che deve dunque essere scelta al momento dell'acquisto a seconda della tipologia di polimeri che si intendono stampare. A titolo di esempio, alcune stampanti professionali possono raggiungere temperature di estrusione fino a 450-500°C, tali da permettere la stampa di polimeri ad alte prestazioni o superpolimeri come il PEEK.
  Generalmente, la temperatura di estrusione viene mantenuta intorno al punto di fusione del materiale utilizzato [3].

- *Temperatura del piano di deposizione*
  Si tratta della temperatura raggiunta dal piano di deposizione al fine di migliorare l'adesione tra il primo strato di materiale ed il piano stesso, evitando così un prematuro distaccamento. Si noti che non tutte le stampanti presentano un piano riscaldato e, ad eccezione del PLA, la maggior parte dei materiali richiedono il riscaldamento [3].

- *Velocità di stampa*
  è la distanza percorsa dall'estrusore lungo il piano X-Y per unità di tempo durante la deposizione, espressa in mm/s [18]. Tale parametro è correlato alla velocità di avanzamento del filamento all'interno dell'estrusore, spinto da ruote guida (*drive-wheels*) contro-rotanti.

- *Portata (o flow-rate)*:
  si tratta del volume di materiale passante per unità di tempo all'interno dell'estrusore [3]. Normalmente è un parametro che non viene regolato direttamente; è, infatti, una conseguenza dalle scelte effettuate su velocità di estrusione del filamento, larghezza del filamento depositato e spessore dello strato.

Parametri relativi all'architettura del prodotto

- *Build orientation (orientazione di crescita o di accrescimento o di stampa)*
  L'orientazione di stampa si riferisce alla direzione lungo la quale avviene l'accrescimento verticale dell'oggetto. In alcuni articoli, l'orientazione di crescita rappresenta un parametro quantitativo, mentre in altri, più comunemente, viene considerato un parametro di tipo categorico. Facendo riferimento al primo caso, l'orientazione di stampa indica l'angolo rispetto al quale la dimensione maggiore del pezzo è inclinata rispetto al piano di deposizione (Figura 2.14 (a)). Nel secondo caso, viene semplicemente indicato l'orientamento relativo con cui viene stampato il campione rispetto al piano di deposizione, ovvero in piano (*flat*), sul bordo (*on-edge*) o in posizione verticale (*up-right*) (Figura 2.14 (b)) [18].

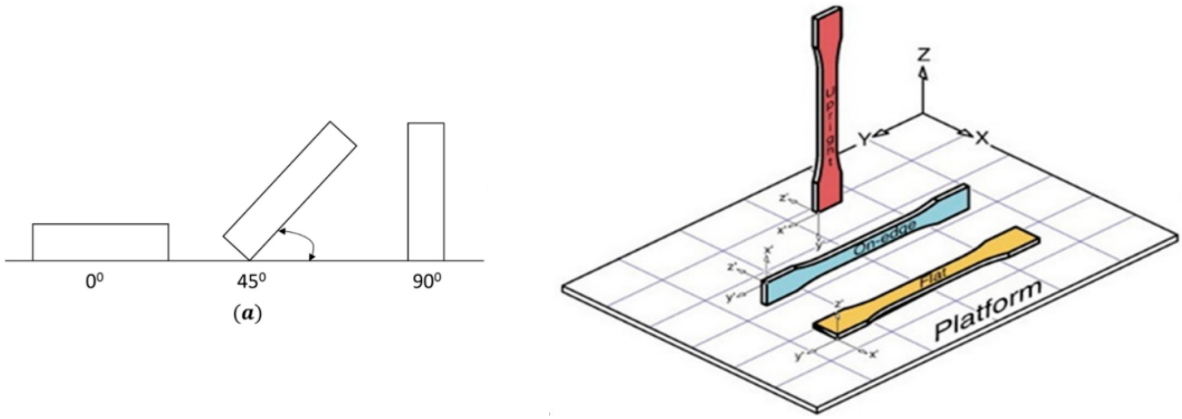

Figura 2.14 - Orientazione di crescita per un provino realizzato con FDM: (a) denotazione con parametro quantitativo; (b) denotazione con parametro categorico

- *Spessore dei layers (o slice thickness)*
  indica lo spessore di ciascun strato e può variare da pochi micrometri a millimetri a seconda della risoluzione di stampa desiderata [3]. Tale parametro viene definito durante la trascrizione in codice G-code effettuata mediante il software di *slicing*.

- *Larghezza delle line di contorno (contour width o contour thickness)*
  La larghezza del contorno (Figura 2.15) è l'ingombro trasversale del filamento depositato nei contorni esterni dell'oggetto, visto in sezione; risulta avere sempre una densità pari al 100%, nonostante l'interno del componente, come verrà successivamente descritto, possa avere densità minore, in relazione al pattern utilizzato [6].

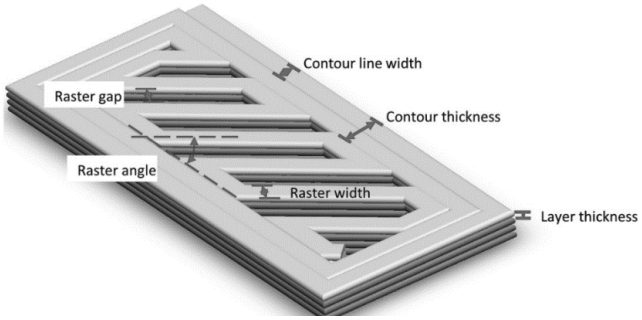

Figura 2.15 - Rappresentazione di alcuni dei parametri relativi all'architettura di un oggetto stampato con FDM, con particolare riferimento alla larghezza delle linee di contorno [6].

Generalmente, per indicare le varie parti del contorno si fa uso dei termini *top layers*, *outer shell* e *bottom layers*, che indicano gli strati esterni (pareti) dell'oggetto rivolti, rispettivamente, verso l'ugello di stampa, lateralmente e verso il piano di deposizione. Al fine di comprendere visivamente quanto appena descritto, viene riportata una sezione (Figura 2.16) di un provino stampato mediante FDM, in cui vengono schematizzate le sue parti principali [19].

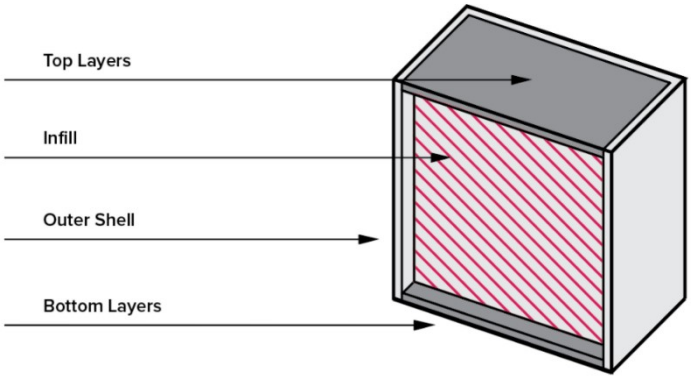

Figura 2.16 - Rappresentazione di una sezione di un provino stampato con FDM [19].

- *Angolo di deposizione del filamento (raster orientation o raster angle), densità e pattern di riempimento (infill density e infill pattern)*
  La struttura interna di un oggetto stampato con tecnologia FDM prende generalmente il nome di "riempimento". Nonostante il pezzo all'esterno possa apparire perfettamente "pieno" grazie alla presenza del filamento depositato sugli strati esterni, il riempimento può presentare densità (percentuale in volume riempita con filamento depositato) minori [18]. La scelta di ridurre la densità di riempimento trova ovvia spiegazione nella minore quantità di materiale da utilizzare e nel minor tempo di stampa necessario.

  Inoltre, per la realizzazione del riempimento, possono essere selezionati pattern specifici, ovvero differenti modelli con cui il filamento estruso viene depositato [20]. Nella seguente figura (Figura 2.17) vengono presentati i pattern tipicamente selezionabili mediante i software di *slicing*.

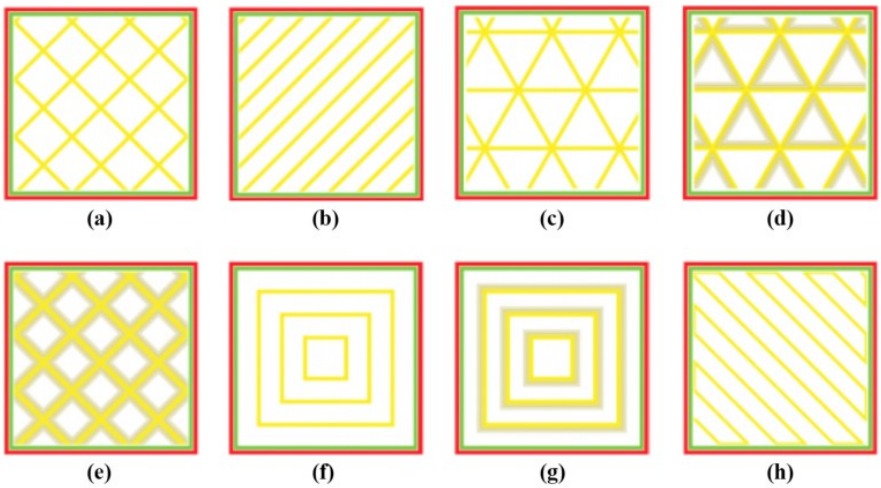

Figura 2.17 - Pattern tipicamente selezionabili mediante i software di slicing: (a) lineare incrociato o a griglia; (b) lineare; (c) triangolare; (d) tetraedrico; (e) cubico; (f) concentrico; (g) concentrico 3D; (h) Zig-zag [20].

Di questi, i più comunemente utilizzati sono i pattern lineari, in quanto più semplici da realizzare e adattabili anche ad oggetti di forma complessa [21].
L'angolo di deposizione del filamento trova collocamento proprio nella definizione stessa del pattern di riempimento, in quanto indica l'angolo con cui vengono disposti i singoli filamenti di ogni strato all'atto della deposizione, come visibile in Figura 2.18. In generale, al fine di fissare un sistema di riferimento per l'indicazione dell'angolo, si suole definirlo pari a 0° quando i filamenti risultano perfettamente allineati rispetto al carico di trazione applicato in una prova meccanica, mentre risulta pari a 90° quando il carico è applicato perpendicolarmente [20].

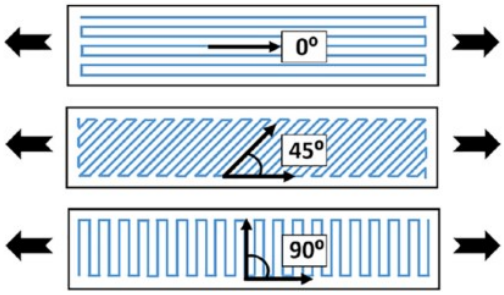

Figura 2.18 - Definizione di raster angle: le linee blu identificano il pattern utilizzato, mentre le linee nere la direzione del carico di trazione applicato [20].

- *Larghezza del filamento depositato (o raster width) e air-gap*
  La variazione di alcuni parametri di stampa può avere un effetto analogo sui prodotti stampati con FDM, come nel caso di larghezza del filamento depositato e *air-gap*, motivo per cui sono spesso citati insieme. Quest'ultimo è definito come la distanza che intercorre tra due *raster* adiacenti (1), tra un *raster* e il contorno (2) o tra due contorni adiacenti (3) [22]. In Figura 2.19 sono rappresentati entrambi i suddetti parametri.

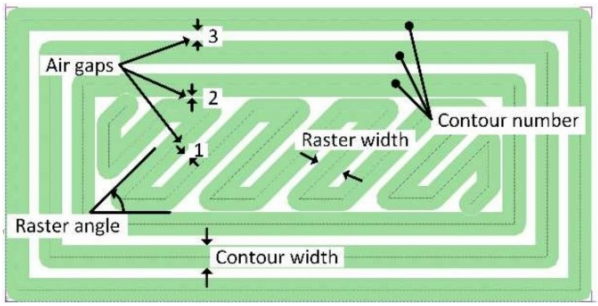

Figura 2.19 - Rappresentazione di alcuni dei parametri relativi all'architettura di un oggetto stampato con FDM, con particolare riferimento a larghezza del filamento depositato e air-gap. L'air-gap è definito come la distanza che intercorre tra due raster *adiacenti (1), tra un* raster *e il contorno (2) o tra due contorni adiacenti (3) [22].*

L'*air-gap* può essere positivo, se presente, o negativo, quando due filamenti adiacenti risultano sovrapposti (Figura 2.20) [20].

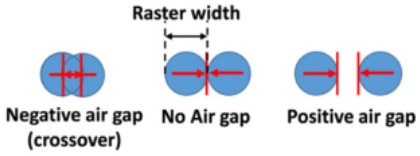

Figura 2.20 - Rappresentazione di una sezione di due filamenti adiacenti nel caso di air-gap negativo, air-gap nullo e air-gap positivo [20].

Parametri del materiale

- *Caratteristiche termiche*
  Le proprietà termiche del materiale, intese in prima battuta come temperature caratteristiche di transizione vetrosa e fusione, influenzeranno le condizioni di fusione e la capacità che ha il filamento di scorrere attraverso l'ugello di stampa [3].

- *Caratteristiche composizionali*
  Molto spesso, specie nel caso di prodotti commerciali, i filamenti possono contenere, oltre al polimero od ai polimeri principali, altre fasi di varia natura. Queste condizionano in modo importante le caratteristiche del prodotto finito, ma anche lo stesso processo di stampa, in termini di facilità di estrusione del filamento, stabilità dimensionale e ritiro. Tuttavia, la maggior parte dei produttori non fornisce informazioni precise e dettagliate sui costituenti chimici dei filamenti commercializzati. Di conseguenza, risulta consigliabile condurre delle analisi che possano chiarirne e confermarne la composizione [3].

- *Caratteristiche meccaniche*
  Proprietà meccaniche quali la resistenza a trazione e l'attrito allo stato fuso determinano, rispettivamente, la rigidezza della parte stampata e la facilità di passaggio del filamento all'interno dell'estrusore. Se l'attrito è elevato si può verificare l'ostruzione dell'ugello, con conseguente blocco della stampa in corso [3].

2.3.2 Incidenza dei parametri di processo sulle caratteristiche del prodotto

In questo paragrafo viene posto in evidenza l'impatto che la variazione dei parametri di processo può sortire sul prodotto finito, in termini di rugosità superficiale, accuratezza dimensionale, proprietà meccaniche e tempo di stampa, come schematizzato in Figura 2.21. Si noti che un unico parametro di processo può influenzare simultaneamente più caratteristiche del prodotto finale e più parametri possono avere effetti analoghi sulle proprietà del pezzo da realizzare [21].

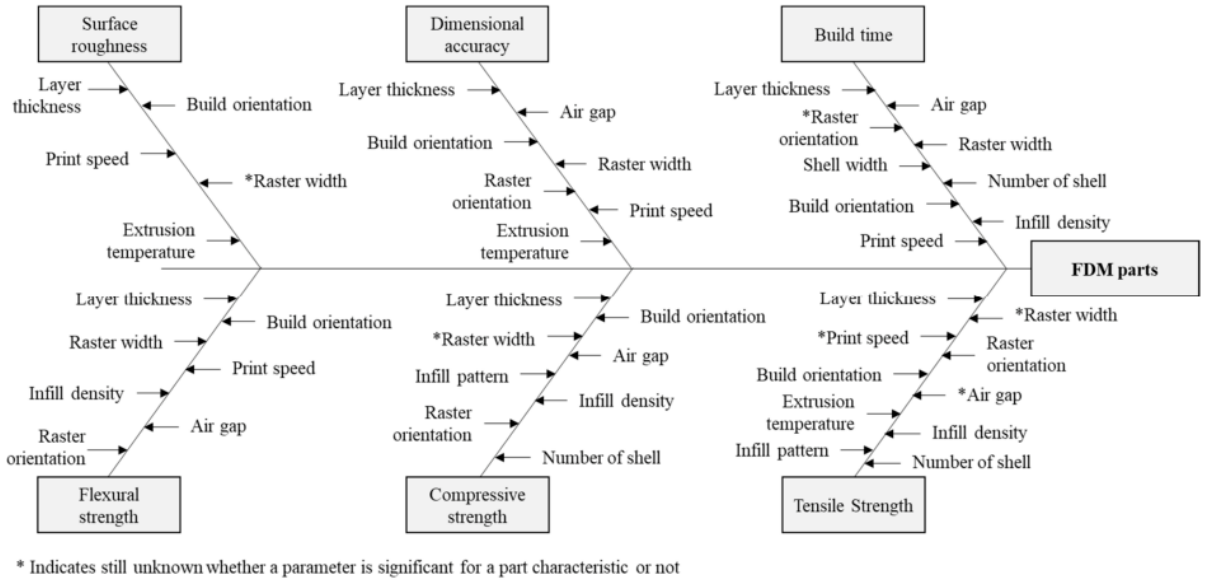

Figura 2.21 - Illustrazione dell'incidenza dei parametri di processo sulle caratteristiche del prodotto finito [21].

Finitura superficiale e accuratezza dimensionale

La finitura superficiale, oltre ad essere importante ai fini di un buon risultato visivo del prodotto stampato, se non ottimale, può portare alla penetrazione di umidità ed altri agenti ambientali negli strati interni del pezzo, innescando così processi di degradazione [3]. Inoltre, a causa della natura del processo, si possono verificare effetti di delaminazione, con conseguente compromissione dell'integrità meccanica del prodotto [23].
Un'ideale finitura superficiale si traduce, a livello quantitativo, in una bassa rugosità. Tale risultato può essere raggiunto selezionando, a monte, una ridotta altezza dei layers durante la fase di slicing del modello [18][20]. Come facilmente prevedibile, questa strategia avrà come conseguenza anche una dilatazione dei tempi di stampa [3].
Ove tale ottimizzazione non venga effettuata, si dovrà procedere necessariamente in sede di post-processing al miglioramento della finitura, con metodi meccanici (quali levigatura, lucidatura o abrasione) o chimici (quali la verniciatura o la deposizione di rivestimenti) [3]. Infatti, qualora non venga effettuato alcun trattamento superficiale, le superfici non perfettamente verticali o non perfettamente orizzontali del prodotto mostreranno il cosiddetto effetto gradino o "*stair-case effect*", rappresentato in Figura 2.22 [23].

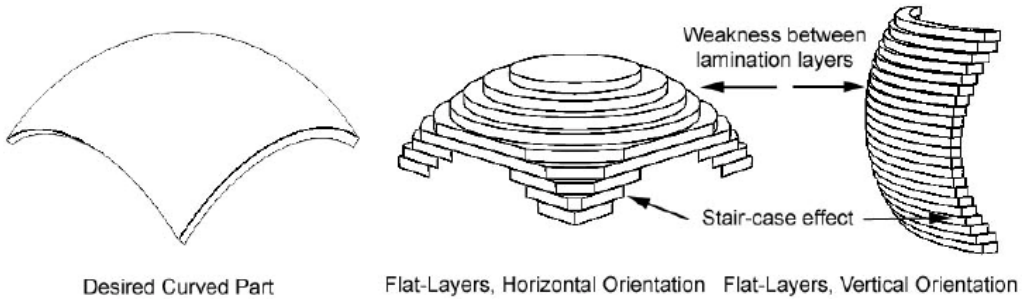

Figura 2.22 - Effetto a gradino derivante da elevati slice thickness ed elevato spessore degli strati [23].

Inoltre, altri aspetti che influenzano la qualità della stampa sono dettati dalla temperatura di estrusione e dalla velocità di stampa. In particolare, un'eccessiva temperatura di estrusione del filamento rende quest'ultimo troppo poco viscoso, causando possibili distorsioni dimensionali e aumenti di rugosità superficiale [18].
In aggiunta, altra accortezza a cui prestare attenzione riguarda l'orientazione di accrescimento del componente. Nello specifico, la finitura superficiale delle superfici orizzontali è sempre superiore rispetto a quella rilevabile nelle superfici laterali, mentre si rileva sempre un certo ritiro lungo il piano X-Y e dilatazione lungo l'asse Z. Pertanto, in relazione al primo aspetto, si deve preferire che il lato più corto del componente da realizzare si trovi lungo l'asse Z (asse lungo cui avviene l'accrescimento), mentre il problema ritiro/dilatazione va valutato di caso in caso in relazione alla geometria del pezzo, al fine di ottenere la migliore accuratezza dimensionale possibile [18].

Altra importante cautela deve essere prestata nell'utilizzo di *air-gap* eccessivamente negativi, che, seppur possano portare all'aumento delle proprietà meccaniche, riducono la qualità della finitura superficiale e la precisione dimensionale. In Figura 2.23 viene mostrato un confronto visivo tra parti realizzate con differenti *air-gap*.

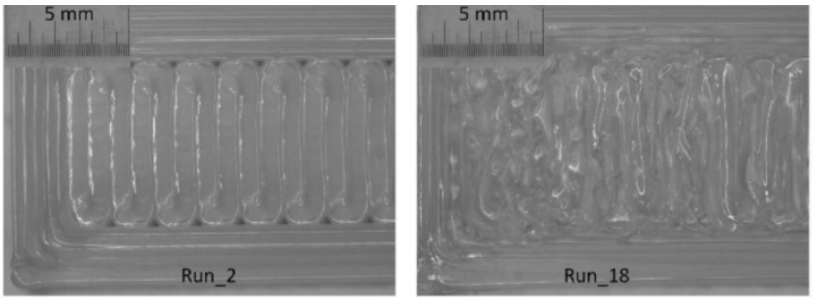

Figura 2.23 - Effetto della scelta dell'air-gap sulla finitura superficiale del pezzo: a sinistra air gap nullo, a destra air gap negativo [22].

Infine, risulta evidente che, fissata una certa larghezza complessiva delle pareti di contorno (*shell*), al diminuire della larghezza del filamento di contorno depositato si ottiene una migliore finitura superficiale [6].

Proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche, intese principalmente come proprietà a trazione, sono state oggetto di numerose pubblicazioni scientifiche, da cui si evidenzia la dipendenza da gran parte dei parametri di processo. È possibile riassumere concludendo che:

- Studi presenti in letteratura [20] hanno dimostrato che una temperatura di estrusione più elevata, fermo restando il mantenersi lontani dalla temperatura di inizio degradazione del polimero, può consentire un aumento della resistenza allo snervamento. Ciò viene attribuito ad una migliore adesione *inter-layer*, in quanto si concede più tempo ai materiali depositati prima che giungano alla temperatura di transizione vetrosa, alla quale non risulta più possibile un ulteriore adesione. Inoltre, uno studio condotto da *Wittbrodt et al.* [24] sulla stampa FDM del PLA ha rilevato, mediante analisi XRD, che per i campioni stampati a temperature di estrusione più elevate si osserva anche una maggiore percentuale di cristallinità, che sembra essere il motivo principale della differenza nel comportamento meccanico.

- Una portata eccessivamente ridotta causa la formazione di vuoti o adesione incompleta tra gli strati, con conseguente indebolimento meccanico del componente e facile delaminazione [3].

- In letteratura numerosi autori [20] evidenziano che diminuendo lo spessore dei layers si ottengano valori di resistenza a trazione più elevati. Ciò è stato spiegato effettuando analisi microstrutturali dalle quali è emerso che un'altezza inferiore degli strati si traduce in una minore presenza percentuale di vuoti, ovvero in una sezione resistente maggiore.
  Tuttavia, per i campioni stampati in posizione verticale si verifica un comportamento opposto, spiegabile mediante il fatto che, essendo i collegamenti inter-layer più deboli di quelli trans-raster, spessori minori dei layers aumentano effettivamente il numero di collegamenti deboli, sui quali verrà applicato lo sforzo di trazione [20].
  Inoltre, sebbene ciò abbia validità generale, uno studio di *Sood et al.* [25] ha rilevato che, in alcuni casi, uno spessore degli strati minore, e quindi un numero di strati maggiori, possa peggiorare la resistenza a trazione poiché aumentano anche il numero di cicli termici di riscaldamento e raffreddamento a cui è soggetto il campione durante la stampa, con conseguente accumulo di tensioni residue all'interno del campione.

- Riguardo alla scelta del pattern da utilizzare per il riempimento, i risultati presenti in letteratura sono molto discordanti. Tuttavia, gran parte degli studi [20] sono unanimi nell'asserire che la massima resistenza a trazione si ottiene mantenendo tutti i layers con un angolo del filamento depositato pari a 0° (Figura 2.24), grazie all'allineamento del carico di trazione lungo la lunghezza del filamento.

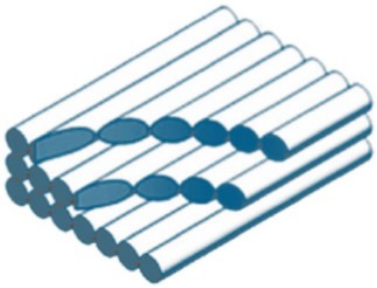

Figura 2.24 - Rappresentazione di un provino con orientamento del filamento depositato pari a 0° [26].

Ciò nondimeno, quanto detto assume significato solo nel caso in cui si conosca a priori la direzione dei carichi a cui sarà sottoposto il componente da realizzare e nel caso in cui questi siano unidirezionali. Ove ciò non sia verificato, come spesso avviene nelle applicazioni pratiche, può risultare conveniente utilizzare l'orientamento 0°/45°/90°/−45° (Figura 2.25), poiché è quello che mostra le migliori proprietà applicando carichi multidirezionali con direzione randomica [26]. In ogni caso, su quest'ultima scelta non vi sono ancora pareri unanimi in letteratura [18]. Infatti, altre ricerche hanno dimostrato ottimi risultati anche con l'utilizzo del pattern triangolare o con pattern lineare incrociato a ± 45° [27], [28].

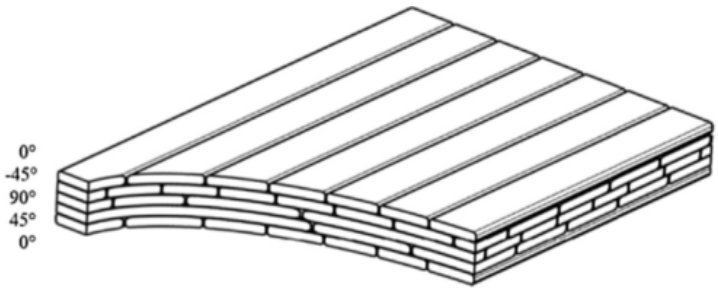

Figura 2.25 - Rappresentazione di un provino con orientazione del filamento pari a 0°/45°/90°/-45° [26].

Inoltre, risulta evidente come la densità di riempimento massima, pari al 100% in volume, sia la migliore in termini di prestazioni meccaniche ottenibili [29].

- Secondo quanto riportato in letteratura [20][22], per qualsivoglia angolo di deposizione del filamento, un *air-gap* negativo conduce, in termini assoluti, ad una resistenza a trazione e a flessione più elevata rispetto ad un air-gap positivo, in quanto nel primo caso si ottiene una struttura densa, e quindi priva di vuoti tra i filamenti, dovuta alla deposizione leggermente sovrapposta degli stessi. Di conseguenza si ottiene una migliore adesione tra filamenti adiacenti. Di contro, una scelta di questo tipo conduce a tempi di stampa maggiori, ma, soprattutto, l'utilizzo di un *air-gap* negativo eccessivo può comportare a criticità in termini di qualità della superficie, come già descritto.

Si noti che l'effetto dell'aumento dell'*air-gap* (passando quindi da negativo a positivo) ha un impatto più drammatico per angoli raster pari a 45° e 90° perché, a causa della direzione del carico di trazione, la resistenza di questi campioni dipende maggiormente dall'adesione *inter-raster* , compromessa dalla presenza dei vuoti. Invece, l'aumento dell'air-gap in campioni con angolo raster pari a 0°, non causa un effetto di tale entità in quanto la sollecitazione avviene prevalentemente *trans-raster* [30]. Quanto appena descritto è riportato nei seguenti grafici (Figura 2.26).

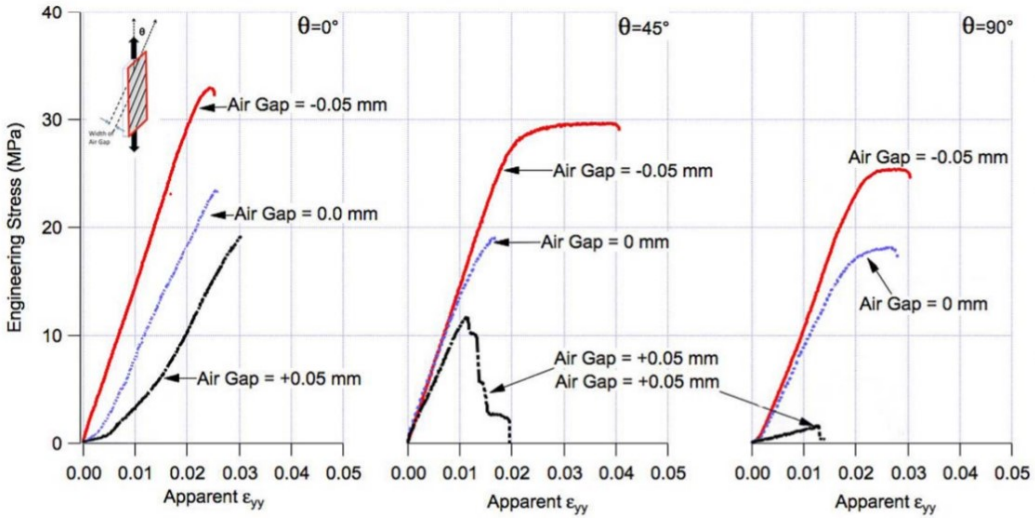

Figura 2.26 - Risultati di prove a trazione effettuate su provini con diversa orientazione del filamento depositato (0°, 45°, 90°), al variare dell'air-gap (negativo, nullo, positivo) [30].

Inoltre, è stato dimostrato [31] che la resistenza a trazione ottimale si ottiene quando si seleziona correttamente larghezza del filamento depositato e *air-gap* in modo che siano complementari, ottenendo in tal modo un legame ottimale tra raster adiacenti. Ciò significa che, nel caso di air-gap positivo, un aumento di *raster width* aumenta la resistenza a trazione, mentre, in caso di air-gap negativo, ne provoca una leggera riduzione, oltre che causare l'insorgenza di difetti superficiali. Al fine di scongiurare quest'ultima situazione non deve sussistere un'eccessiva sovrapposizione tra filamenti adiacenti, che nella pratica non deve mai essere maggiore del 12,5%.

- Anche l'orientazione di stampa assume rilievo, dato che, a causa della maggiore debolezza dei collegamenti inter-layer in confronto a quelli trans-raster, l'orientazione verticale (*up-right*) risulta la peggiore in termini di prestazioni meccaniche [20]. Inoltre, i provini stampati *on-edge* sembrano avere proprietà meccaniche superiori rispetto a quelli *flat* [32].

Tempo di realizzazione e costi

In generale, il tempo di realizzazione di un oggetto, o tempo di processo complessivo, è l'intervallo temporale che intercorre tra l'avvio del processo di produzione e l'ottenimento del prodotto finito. Tale definizione comprende, quindi, come descritto in Figura 2.27, non solo il tempo netto di stampa (*build time*), ma anche il tempo preparazione, ovvero il tempo necessario alla generazione del modello e al settaggio dei parametri di stampa FDM, e la durata del post-processing, inteso come somma del tempo di raffreddamento dell'oggetto e della macchina, rimozione del componente e sua finitura [6].

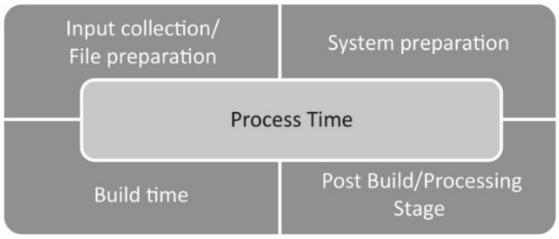

Figura 2.27 - Componenti del tempo di processo complessivo per la realizzazione di un oggetto mediante FDM [6].

Riguardo ai costi di produzione riferiti al singolo pezzo prodotto, questi possono essere calcolati in modo semplice sulla base della seguente equazione [6] [33]:

$$C_{tot} = C_{macchina} + C_{esercizio} + C_{materiale} + C_{lavoro}$$

Dove, C_{tot} rappresenta il costo totale di produzione di un singolo oggetto, $C_{macchina}$ è il costo di ammortamento della macchina e dei suoi componenti sulla base del numero di componenti che si intende produrre, $C_{esercizio}$ include i costi manutenzione ed energia impiegati, $C_{materiale}$ indica il costo del materiale polimerico utilizzato per singola stampa, C_{lavoro} rappresenta i costi derivanti dal capitale umano impiegato.
Soffermandosi adesso sul tempo di stampa, che è quello più immediato da quantificare, vengono di seguito descritti i principali parametri di processo da cui risulta maggiormente influenzato.

Dai risultati dei report scientifici [18], come ci si poteva intuitivamente aspettare, il tempo necessario alla stampa risulta minimo impostando spessori maggiori dei layers, minima densità di riempimento e pattern di riempimento lineare a 0°. Adottando infatti queste strategie si ottengono, rispettivamente, un minor numero di layers da stampare, minimo tempo di realizzazione per ogni singolo layer e minor percorso possibile operato dell'estrusore.

Inoltre, un incremento nella velocità di stampa accelera chiaramente il processo, con conseguenti riduzioni in termini di tempi e costi. Tale opzione sembra avere un impatto minimo sulla resistenza dei campioni stampati con orientazione di accrescimento *flat* o *on-edge*, mentre nel caso di orientamento verticale, si rileva una diminuzione di resistenza apprezzabile. Di conseguenza, per le prime due orientazioni di stampa citate, è possibile selezionare una velocità di estrusione maggiore per accelerare il processo di stampa, senza tuttavia generare particolari criticità [20].

Infine, realizzare un numero maggiore di *shell* e ridurre la larghezza del filamento comporta un ulteriore risparmio in termini di tempo e costi [6].

3. Effetto di fillers carboniosi in matrici polimeriche

I materiali compositi costituiscono una categoria di materiali di enorme interesse tecnologico e commerciale, oggi largamente impiegati in molteplici settori, grazie alla loro intrinseca peculiarità di poter essere altamente ingegnerizzati a seconda delle caratteristiche richieste, riuscendo ad ottenere in molti casi proprietà non altrimenti conseguibili [34], [35]. In particolare, i compositi a matrice polimerica hanno trovato storicamente il loro successo nella possibilità di poter incrementare significativamente la resistenza e il modulo delle materie plastiche, magari anche a temperature relativamente elevate, senza penalizzare la loro caratteristica leggerezza [36].

Nel presente capitolo, sulla base dello stato dell'arte, verranno descritte le caratteristiche di materiali compositi a matrice polimerica contenenti filler carboniosi, con particolare riferimento a nanotubi di carbonio (*Carbon NanoTubes*, CNTs) e fibre corte di carbonio (*Carbon Fibers*, CFs).

Dopo aver condotto una breve introduzione sulle caratteristiche di tali elementi di rinforzo[1], si procederà analizzando, principalmente a livello teorico, in che modo e in quale misura nanotubi di carbonio e fibre di carbonio possano influire sulle proprietà dei compositi che li contengono.
La ricerca, nel caso specifico di utilizzo di rinforzi discontinui quali filler carboniosi per matrici polimeriche, oltre a concentrarsi sul miglioramento ottenibile sulle proprietà meccaniche, si è focalizzata sulle potenzialità di incremento delle proprietà elettriche. Entrambi gli aspetti saranno presi in esame nel seguente capitolo.
Verranno altresì approfondite le possibilità di realizzazione di tali materiali mediante processi FDM, in relazione alle più recenti informazioni disponibili in letteratura.

[1] Nel presente lavoro di tesi, con il termine "rinforzo" o "rinforzante" non ci si riferisce a seconde fasi introdotte esclusivamente al fine di incrementare le proprietà meccaniche, bensì volte al miglioramento di qualsivoglia altra proprietà funzionale.

3.1 Fibre di carbonio e nanotubi di carbonio: generalità

3.1.1 Fibre di Carbonio

Le fibre di carbonio (Carbon Fibers, CFs) sono tra i rinforzanti maggiormente impiegati per la realizzazione di compositi ad elevata rigidezza e resistenza. Essi permettono di ottenere materiali comunemente detti *Carbon-Fiber-reinforced-plastic* (CFRP), dotati di eccellenti proprietà meccaniche, elettriche e termiche. Tali caratteristiche, unite alla progressiva riduzione dei prezzi dei materiali e dei costi di produzione, hanno contribuito ad un'ampia diffusione di questi compositi, in continua crescita negli ultimi anni [37] (Figura 3.1). Di conseguenza, ciò ha richiesto un'importante sforzo da parte della comunità scientifica nella ricerca sui compositi CFRP.

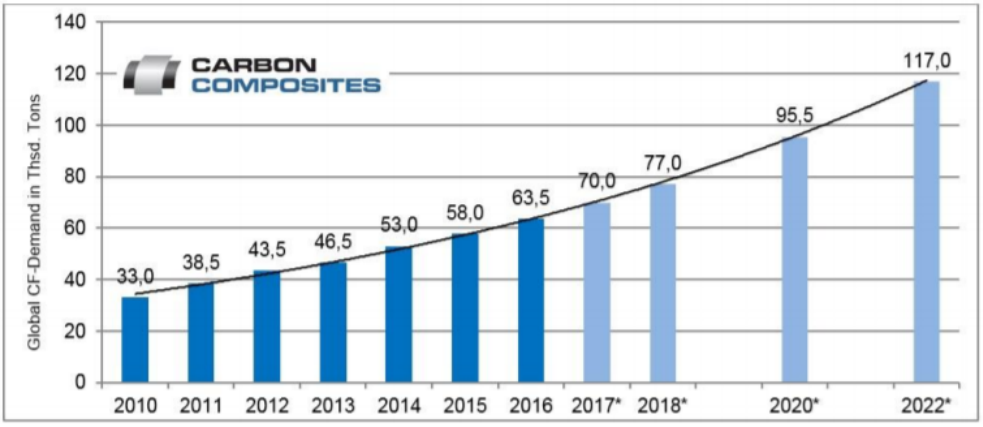

Figura 3.1 - Andamento della domanda di fibre di carbonio, espressa in migliaia di tonnellate, dal 2010 al 2022 (stima effettuata nel 2017) [38].

Le fibre di carbonio vengono definite come materiali aventi struttura filiforme con forma approssimativamente cilindrica e diametro tra 5 e 10 μm, contenenti tra il 92 e il 100% di carbonio[2] [39].

Nel corso degli anni sono stati proposti diversi modelli volti a comprendere al meglio la struttura delle fibre di carbonio; quello più accreditato risulta essere il modello del "carbonio turbostratico", in cui l'organizzazione a livello atomico è molto simile a quella della grafite, in quanto presenta un ordine bidimensionale a lungo raggio di atomi di carbonio ibridati sp^2 disposti in reti planari con configurazione esagonale (struttura dei piani grafenici); tuttavia, a differenza della grafite, le fibre di carbonio non possiedono alcun ordine cristallografico apprezzabile nella terza dimensione, fatto salvo l'impilamento più o meno parallelo dei piani grafenici, a causa di una scarsa interazione tra i singoli layers [40]. Infatti, la distanza interplanare che intercorre tra questi ultimi risulta essere significativamente maggiore rispetto a quella propria della struttura grafitica, passando da 3.35 Å fino a 3.44 Å (Figura 3.2) [39].

[2] Storicamente, agli inizi della produzione commerciale delle fibre di carbonio, si operava la distinzione tra "fibre di carbonio", preparate mediante trattamento termico nell'intervallo da 1000 a 1500°C, e "fibre grafitiche", realizzate mediante trattamento termico al di sopra dei 2000°C. Successivamente, tale classificazione non è stata più seguita, prevedendo in ogni caso l'uso dell'unico termine "fibre di carbonio" [40].

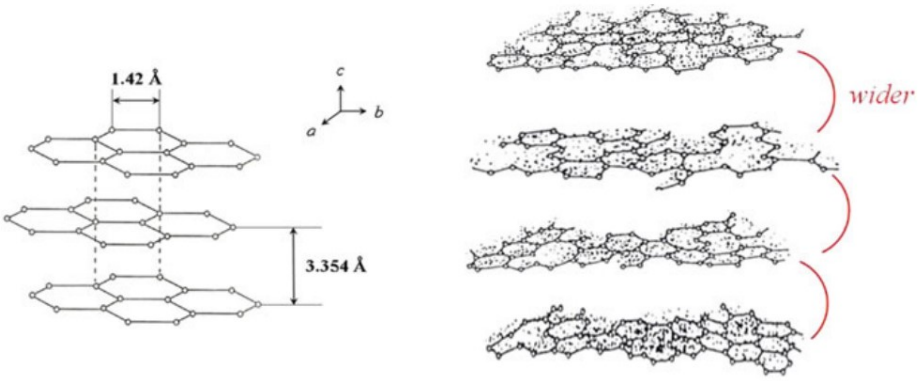

Figura 3.2 - Struttura cristallina di grafite (a sinistra) e carbonio turbostratico (a destra) [39] .

L'unità strutturale di base può quindi inclinarsi, torcersi e/o unirsi in modo irregolare con altre unità strutturali di base andando a formare microdomini [39]. A tal proposito, in Figura 3.3 è riportato uno schema tridimensionale della microstruttura di una fibra di carbonio con struttura turbostratica.

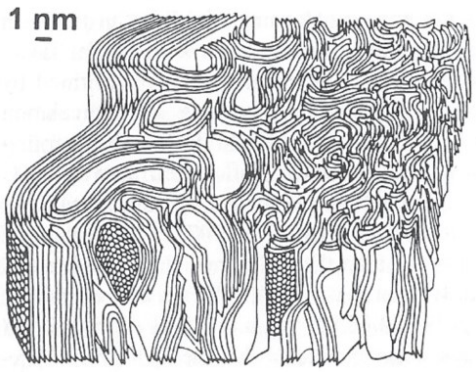

Figura 3.3 - Rappresentazione tridimensionale della microstruttura di una fibra di carbonio con struttura turbostratica [41].

L'ottenimento delle fibre di carbonio si concretizza mediante la pirolisi controllata di un precursore, che può essere acrilico (normalmente poliacrilonitrile, PAN), cellulosico (Rayon) o pece, passando attraverso tre fasi, quali ossidazione, carbonizzazione e grafitizzazione, come indicato in Figura 3.4 [39]. Come verrà descritto nel *Paragrafo 3.2.1*, dalla scelta del precursore dipendono marcatamente le proprietà del prodotto finale. In ogni caso, è bene ricordare fin da ora che il processo di produzione a partire da Rayon è stato ormai ampiamente soppiantato dagli altri due prima citati.

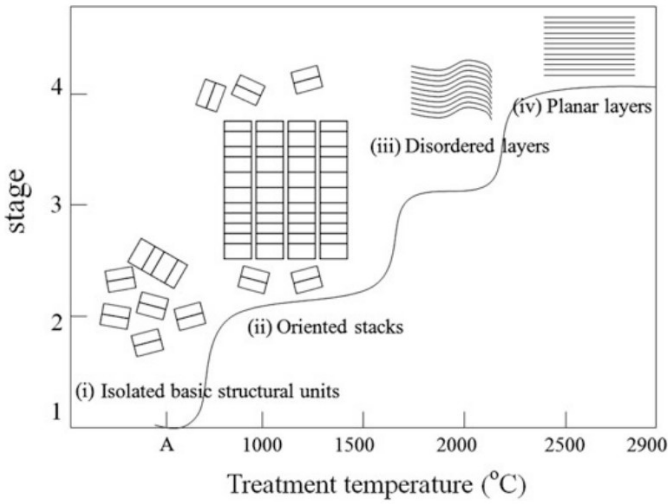

Figura 3.4 - Evoluzione della microstruttura a partire dal precursore all'aumentare della temperatura di trattamento. A basse temperature, dopo la stabilizzazione, le unità strutturali di base orientate sono isolate. Alcune di esse si impilano, formando microdomini con strutture dense e ordinate. A temperature più elevate (fase di carbonizzazione) si formano strati disordinati di carbonio turbostratico. Infine, a temperature estreme (fase di grafitizzazione), si formano strati planari di grafite [39].

Dal punto di vista applicativo, le proprietà delle fibre di carbonio sono molto interessanti, in quanto includono bassa densità, alto modulo elastico ed elevata resistenza (vedi *Paragrafo 3.2.1*), coefficiente di dilatazione termica nullo, elevata conducibilità termica e ridotta resistività elettrica (vedi *Paragrafo 3.3.1*), stabilità termica in assenza di ossigeno fino a oltre 3000°C e ottima stabilità chimica. Tuttavia, di contro, presentano alcuni rilevanti svantaggi, quali elevata anisotropia (ridotte proprietà meccanche in direzione ortogonale all'asse della fibra) e spiccata tendenza all'ossidazione ad alte temperature [42].

3.1.2 Nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio, spesso denominati come *Carbon Nanotubes* (CNTs) o *Buckytubes*, sono delle nanostrutture appartenenti alla famiglia dei Fullereni, una delle forme allotropiche del Carbonio. L'interesse scientifico e tecnologico nei confronti dei compositi polimero/CNTs ha subito negli ultimi anni un incremento vertiginoso, come mostrato in Figura 3.5 [43].

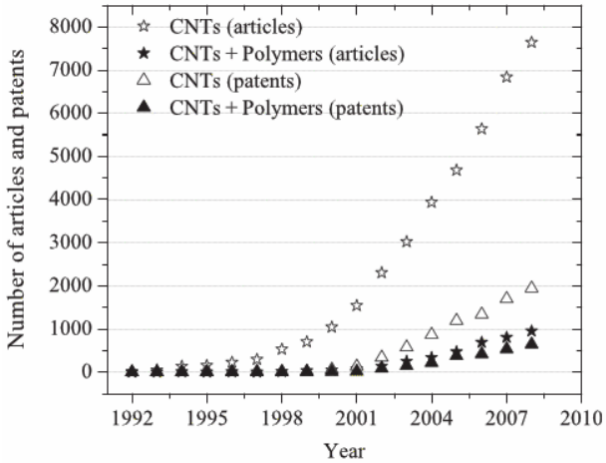

Figura 3.5 - Numero di brevetti e articoli scientifici pubblicati su CNTs e compositi polimero/CNTs dal 1992 al 2010 [43].

I nanotubi sono costituiti da atomi di carbonio con ibridazione sp^2 conformati in una struttura tubolare e possono essere virtualmente ottenuti arrotolando un piano grafenico in una direzione specifica, mantenendo circolare la sezione trasversale che si genera, con un diametro che va da pochi nanometri a qualche micron e una lunghezza che generalmente non supera 1 μm (Figura 3.6) [43], [44].
Esistono diverse tipologie di CNTs, quali i CNTs a parete singola (*Single-Wall-CNTs*, SWCNTs) e i CNTs a parete multipla (*Multi-Wall-CNTs*, MWCNTs). Rispettivamente, i SWCNTs sono costituiti da un singolo foglio grafenico avvolto su se stesso, mentre i MWCNTs sono costituiti da più fogli grafenici avvolti coassialmente l'uno sull'altro, tali da formare una disposizione concentrica di SWCNT separati tra loro da una distanza di 0,34 nm e mantenuti in tale posizione solo da deboli interazioni di van der Waals [43] (Figura 3.6).

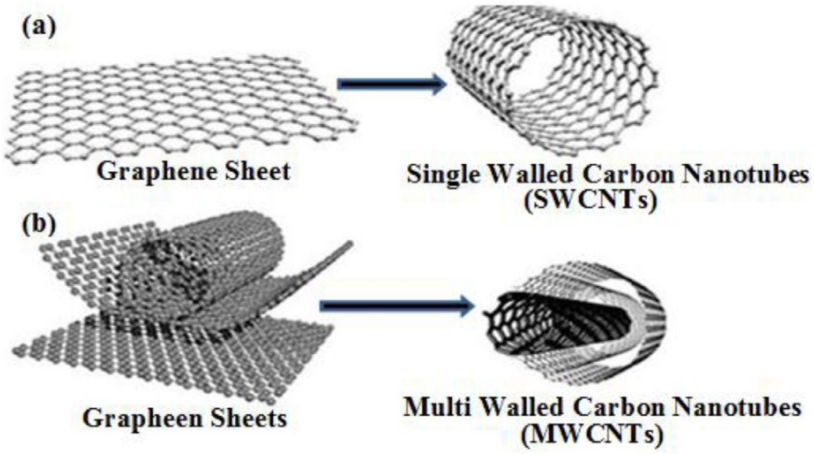

Figura 3.6 - Formazione di SWCNT (a) e MWCNT (b) mediante avvolgimento di fogli grafenici [45].

Prendendo in considerazione un CNT a parete singola, la sua struttura viene caratterizzata mediante l'utilizzo dei seguenti parametri [43]:

- chiralità, o elicità, definita dal *vettore chirale*, C_h (eq.), che descrive la direzione di arrotolamento.

$$\boldsymbol{C_h} = n\boldsymbol{a_1} + m\boldsymbol{a_2}$$

  Dove a_1 e a_2 sono dei vettori unitari con modulo pari a 0.142 nm, mentre (n, m) sono detti *indici chirali*.

- *angolo chirale* (θ), rappresentato in Figura 3.7, che determina l'angolo di "torsione" del foglio grafenico. Esso è definito come l'angolo compreso tra il vettore chirale C_h ed il vettore unitario a_1, ed è compreso tra 0° e 30°.

La rappresentazione grafica di entrambi i parametri è riportata in Figura 3.7.

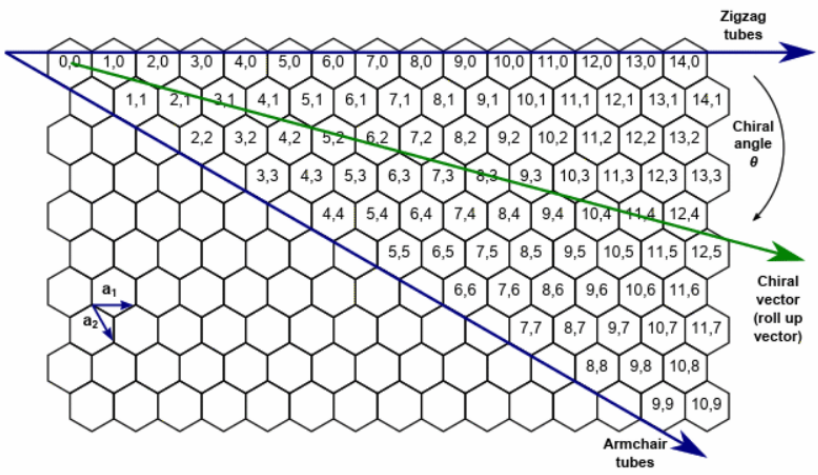

Figura 3.7 - Rappresentazione schematica della modalità con cui un foglio grafenico può arrotolarsi per formare un CNT [43].

Dunque, sulla base della geometria dei legami interatomici propri dei CNTs, si possono avere due strutture limite, in cui i nanotubi vengono detti achirali, noti come *armchair* (m = n; θ = 30°) e *zigzag* (m = 0; θ = 0°); nei casi compresi tra di questi ultimi i nanotubi vengono detti *chirali (*m ≠ n; 0° < θ < 30°). [44] Tali strutture sono riportate in Figura 3.8 [43].

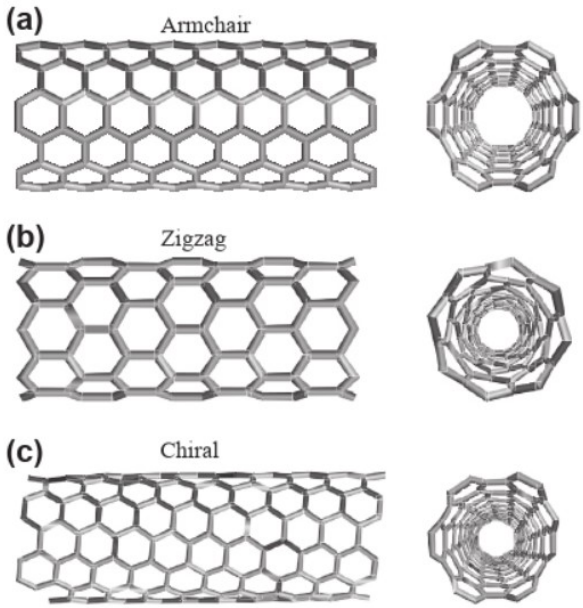

Figura 3.8 - Modello di CNT armchair (a), zigzag (b), chirale (c) [43].

I parametri appena descritti sono importanti nel determinare le proprietà elettriche di tali nanostrutture. Infatti, a seconda della conformazione assunta, i CNTs potranno essere o meno conduttivi, influenzando significativamente le caratteristiche del materiale composito in cui si trovano additivati.

3.2 Proprietà meccaniche

Sono stati proposti in letteratura numerosi modelli micromeccanici atti alla previsione delle proprietà meccaniche di compositi rinforzati con fibre sulla base delle proprietà dei costituenti e la morfologia microstrutturale.

Nei seguenti *Paragrafi 3.2.1* e *3.2.2* verranno altresì descritti alcuni modelli validi, rispettivamente, per CFs e CNTs, sia per il calcolo del modulo elastico che per la determinazione della resistenza a trazione.

Prima di iniziare la trattazione è bene ricordare che il miglioramento delle proprietà meccaniche nei materiali compositi a partire dalla matrice originaria è dato grazie al trasferimento dei carichi dalla matrice alle fibre, che si sviluppa sempre di più all'aumentare dell'area interfacciale. Con specifico riferimento ai rinforzanti discontinui, al fine di avere un efficiente trasferimento dei carichi è necessario che la lunghezza della fibra superi la cosiddetta lunghezza critica dell'interfaccia fibra-matrice, così da impedire il *debonding* della fibra (rottura del legame interfacciale) e facendo in modo che, quindi, una qualsiasi prova di *pull-out* termini con la rottura della fibra [36]. La lunghezza critica dell'interfaccia è calcolabile mediante la seguente relazione (Equazione 3.1).

$$l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2\tau_i}$$

Equazione 3.1 - Calcolo lunghezza critica dell'interfaccia fibra-matrice [36].

Dove, l_c è la lunghezza critica dell'interfaccia, σ_f è la resistenza a rottura della fibra, d è il diametro della fibra, τ_i è la resistenza a taglio del legame interfacciale fibra-matrice. Al fine di comprendere meglio, viene riportato in Figura 3.9 il profilo di trasferimento degli sforzi matrice-fibra, al variare della lunghezza delle fibre.

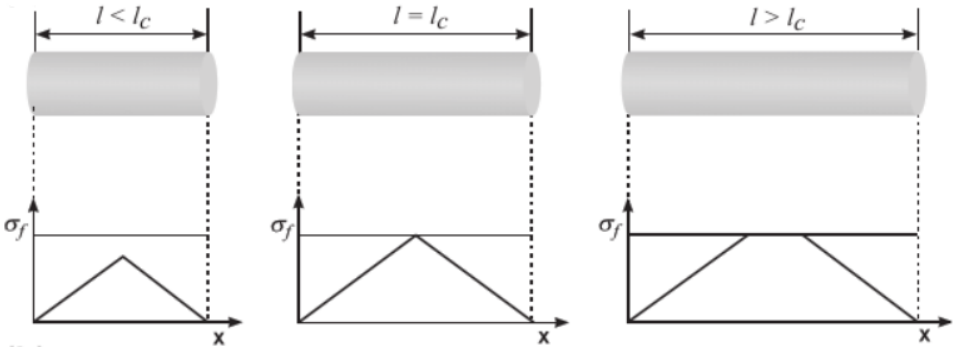

Figura 3.9 - Profilo di trasferimento degli sforzi fibra-matrice al variare della lunghezza delle fibre [43].

Tuttavia, se la matrice è caratterizzata da elevata duttilità, l'aggiunta di una fase dispersa fragile può penalizzare la tenacità del composito, irrigidendo il materiale e inibendone la possibilità di deformazione plastica. Di conseguenza può succedere che, nel caso di compositi a matrice polimerica particolarmente duttili, il rinforzante possa comportare miglioramenti in termini di modulo elastico e resistenza, ma possa provocare una riduzione dell'allungamento del composito [36].

Infine, si ricordi che allo scopo di raggiungere un buon comportamento meccanico del composito, risulta fondamentale che vi sia una buona distribuzione e dispersione dei filler all'interno della matrice, evitando fenomeni di agglomerazione [43].

3.2.1 Compositi polimero/CFs

Le fibre di carbonio, generalmente, vengono classificate secondo quanto stabilito dall'organizzazione IUPAC in relazione alle loro prestazioni, in base al seguente schema (Tabella 3.1)[36][39].

Tabella 3.1 - Classificazione IUPAC delle fibre di carbonio [36][39].

Denominazione	*Peculiarità*	*Caratteristiche meccaniche*
Ultrahigh-modulus (UHM)	Altamente grafitizzate; ordine a lungo raggio	E > 500 GPa
High-modulus (HM)		E > 300 GPa; σ/E < 1
Intermediate-modulus (IM)	Ordine a medio raggio	E < 300 GPa; σ/E < 1
High tensile strength (HT)	Ordine a corto raggio	σ > 3000 MPa; 1.5 < σ/E < 2
Low modulus (LM)	Nessun ordine; isotrope	E > 100 GPa

Di seguito sono, a tal proposito, riportate delle curve sforzo-deformazione per alcune tipologie di fibre di carbonio (Figura 3.10).

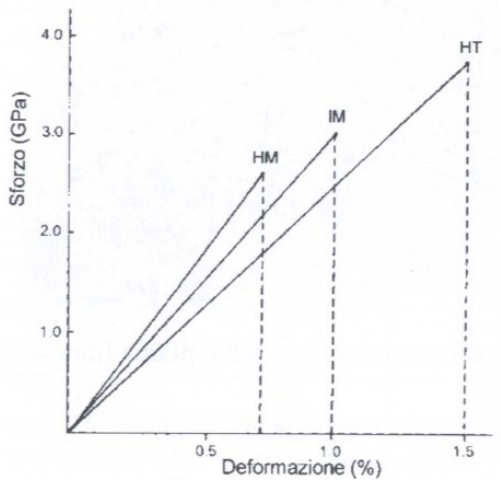

Figura 3.10 - Curve sforzo-deformazione relative a test di trazione su vari tipi di fibre di carbonio ottenute a partire da PAN come precursore: HM = High-modulus; IM = Intermediate-modulus; HT = High tensile strength [36].

Come già accennato nell'introduzione alle fibre di carbonio, le loro proprietà meccaniche dipendono in modo importante dal tipo di precursore utilizzato, come indicato nella Tabella 3.2 [40].

Tabella 3.2 - Proprietà meccaniche di fibre di carbonio in funzione del precursore utilizzato per ottenerle [40].

Precursore	*Resistenza a trazione [GPa]*	*Modulo di Young [GPa]*	*Allungamento a rottura [%]*
PAN	2.5 ÷ 7.0	250 ÷ 400	0.6 ÷ 2.5
Pece mesofasica	1.5 ÷ 3.5	200 ÷ 800	0.3 ÷ 0.9
Rayon	≈ 1.0	≈ 50	≈ 2.5

Dalla Tabella 3.2 si evince come le prestazioni ottenibili utilizzando PAN come precursore siano nettamente superiori. Infatti, nel mercato globale le fibre di carbonio *PAN-based* sono divenute lo standard maggiormente utilizzato, in misura pari a circa il 90% del totale, grazie anche alla resa di processo più elevata [46], [37]. Inoltre, anche la temperatura a cui viene effettuato il trattamento termico durante la produzione delle CFs assume importanza rilevante, tanto che le fibre vengono dette "ad alta resistenza" se ottenute a temperatura minore o "ad alto modulo" se trattate a temperature superiori [40] (Figura 3.11).

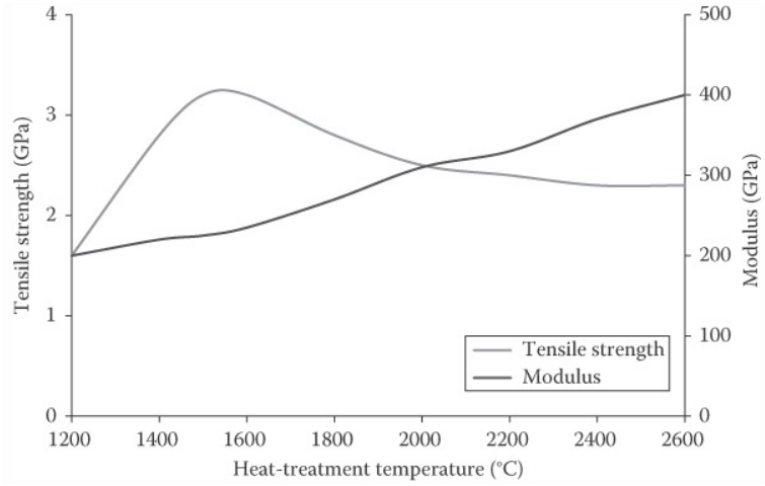

Figura 3.11 - Effetto del trattamento termico sulla resistenza e sul modulo elastico delle fibre di carbonio [47].

Tra i vari metodi utilizzati per il calcolo del modulo elastico di materiali compositi rinforzati tramite fibre corte, uno dei più rilevanti è il modello di *Tsai-Halpin*, che, nonostante la sua natura empirica, è piuttosto utilizzato nella scienza dei materiali, grazie alle buone capacità predittive. Nello specifico, consente di esprimere il modulo elastico di un materiale composito tenendo conto delle proprietà della matrice e delle fasi di rinforzo, e considerandone proporzioni e geometria [43].
Per compositi rinforzati con fibre corte allineate lungo la direzione longitudinale, il modulo di Young è dato dalla seguente relazione (Equazione 3.2).

$$E_c = E_m \left(\frac{1 + \zeta \cdot V_f}{1 - \eta \cdot V_f} \right)$$

Equazione 3.2 – Modello di Tsai-Halpin. Calcolo del modulo elastico per compositi con fibre corte allineate lungo la direzione longitudinale [43].

Con

$$\eta = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + \zeta} = 0 \div 1$$

Dove:

- E_c, E_m, E_f sono, rispettivamente, il modulo elastico del composito, della matrice e delle fibre;
- V_f è la frazione in volume di fibre;
- ζ è il fattore di rinforzo. La procedura più corretta per stabilire il valore di tale parametro sarebbe calcolarlo dall'Equazione 3.2 per un composito di cui siano già note le proprietà, in modo da poter poi utilizzare il valore trovato per determinare il modulo elstico per qualsiasi V_f del medesimo composito. Tuttavia, è possibile calcolare il fattore di rinforzo con buona

approsimazione anche per via analitica, considerando $\zeta = 2l/d$ per il calcolo del modulo longitudinale (dove l e d sono, rispettivamente, la lunghezza e il diametro della fibra) e $\zeta = 2$ per il calcolo del modulo trasversale.

Nel caso di compositi con fibre corte disposte in modo randomico, l'equazione da utilizzare è la seguente (Equazione 3.3).

$$E_c = E_m \left[\frac{3}{8}\left(\frac{1 + \zeta \cdot \eta_L \cdot V_f}{1 - \eta_L \cdot V_f}\right) + \frac{5}{8}\left(\frac{1 + 2\eta_T \cdot V_f}{1 - \eta_T \cdot V_f}\right)\right]$$

Equazione 3.3 - Modello di Tsai-Halpin. Calcolo del modulo elastico per compositi con fibre corte disposte in modo randomico [43].

Con

$$\zeta = \frac{2l}{d}; \quad \eta_L = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + \zeta}; \quad \eta_T = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + 2}$$

Tale modello fornisce una stima accurata del modulo elastico solo per ridotte frazioni in volume di fibre e, con opportuni adattamenti, può essere valido anche per l'impiego di CNTs come fasi di rinforzo, come sarà descritto nel *Paragrafo 3.2.2*.

Un altro metodo utilizzato per il calcolo del modulo elastico è il modello *Shear-Lag* proposto da Cox [43], di seguito descritto dall'Equazione 3.4.

$$E_c = \eta_\theta \cdot \eta_l E_f V_f + E_m(1 - V_f)$$

Equazione 3.4 - Modello Shear-Lag di Cox. Calcolo del modulo elastico per compositi con fibre corte [43].

Con

$$\eta_l = 1 - \frac{\tanh\frac{\beta l}{2}}{\frac{\beta l}{2}}$$

Dove:

- η_l è un parametro che descrive l'efficacia del rinforzo;
- β è un parametro funzione di caratteristiche elastiche di fibra e matrice, a cui si può risalire mediante tecniche spettroscopiche;
- η_θ è il parametro di Krenchel, che tiene conto dell'orientazione delle fibre. E' pari a 0.375 se l'orientazione è del tutto randomica.

Infine, viene riportata l'equazione maggiormente utilizzata per il calcolo della resistenza a trazione in compositi a fibre corte [43] (Equazione 3.5)

$$\sigma_c = \eta_\theta \cdot \sigma_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) V_f + \sigma_m(1 - V_f)$$

Equazione 3.5 - Modello per il calcolo della resistenza a trazione in compositi a fibre corte [43].

Dove

- σ_c, σ_m, σ_f sono, rispettivamente, la resistenza a trazione del composito, della matrice e delle fibre;
- V_f è la frazione in volume di fibre;

- l ed l_c, indicano, rispettivamente, la lunghezza delle fibre e la lunghezza critica dell'interfaccia.

3.2.2 Compositi polimero/CNTs

I CNTs dal punto di vista teorico risultano essere tra i materiali più resistenti attualmente disponibili, grazie al legame covalente che sussiste tra gli atomi di carbonio di cui sono costituiti. Le misure sperimentali, tuttavia, sono sempre state difficili da realizzare, non solo a causa dalle dimensioni molto ridotte, ma anche a causa della dispersione dei risultati dovuta al fatto che i nanotubi presentano sempre caratteristiche tra loro diverse in termini di tipologia e presenza di difetti. Nonostante ciò, si è riusciti ad effettuare rilevazioni significative che ne hanno permesso di quantificare resistenza a trazione e modulo elastico, come riportato nella Tabella 3.3 [48].

Tabella 3.3 - Proprietà meccaniche di SWCNTs e MWCNTs [48].

Tipo di CNTs	*Resistenza a trazione*	*Modulo elastico*
SWCNTs	13-52 GPa	320-1470 GPa
MWCNTs	11-63 GPa	270-950 GPa

Tali proprietà incredibilmente performanti hanno reso i CNTs una valida e promettente alternativa per il rinforzo di matrici polimeriche, aprendo la strada ai cosiddetti nanocompositi. Inoltre, come riportato nel *Paragrafo 3.2.1*, il trasferimento dei carichi dalla matrice al filler diventa sempre più efficiente all'aumentare della superficie specifica di quest'ultimo; tale effetto è particolarmente pronunciato nei CNTs grazie al loro ridottissimo diametro, che permette di ridurre la lunghezza critica dell'interfaccia fibra-matrice, e quindi ottenere il completo trasferimento dei carichi, nonostante la ridotta lunghezza tipica di tali fillers. In questo modo si migliora l'efficacia del rinforzo senza gravare sulla lavorabilità del materiale composito, che diventa sempre più difficile all'aumentare della lunghezza della carica.
Dunque, nonostante sia ormai assodato che le fibre di carbonio costituiscano un'ottima scelta ai fini del rinforzo di matrici polimeriche, le proprietà meccaniche dei CNTs evidenziano come questi ultimi possano costituire un'alternativa allettante.
Ciò nondimeno, si noti che proprio a causa dell'elevatissima superficie specifica, le interazioni di van der Waals tra CNTs assumono grande rilievo, tanto da generare enorme tendenza all'agglomerazione. Tale fenomeno comporta una sostanziale riduzione dei risultati ottenibili in termini di performance meccaniche rispetto a quelli teorici [43].

L'uso di modelli micromeccanici come quello di *Tsai-Halpin*, spesso impiegati con successo per altri compositi, non consentono di predire correttamente ciò che avviene nei nanocompositi rinforzati con CNTs. Infatti, essi prevedono in ogni caso un aumento del modulo del composito all'aumentare della frazione in volume di filler introdotto. Tuttavia, i risultati sperimentali dimostrano che oltre un certo valore di quest'ultimo (concentrazione critica) si verifica un'inversione di andamento, che comporta la diminuzione dell'effetto rinforzante, con una vera e propria caduta del modulo elastico. Tale valore coincide normalmente con la soglia di percolazione, ovvero la situazione per cui i nanotubi formano un network continuo all'interno della matrice (Figura 3.12) [49].

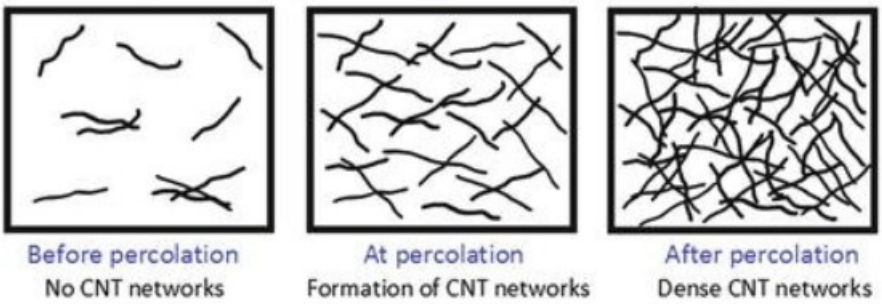

Figura 3.12 - Raggiungimento della soglia di percolazione per un composito polimero/CNTs [49].

Viene allora di seguito proposto il modello serie-parallelo (*model I*) sviluppato da *Takayanagi et al.* e successivamente esteso da *Ouali et al.* ai fini del calcolo del modulo elastico, tenendo in considerazione l'effetto dato dalla concentrazione critica di filler (Equazione 3.6) [43].

$$E_C = \frac{(1 - V_{CNT})E_m E_{CNT}^{agg} + (V_{CNT} + \lambda - 1)E_{CNT}^{dis} E_{CNT}^{agg}}{(1 - \lambda)(1 - V_{CNT})E_m + (1 - \lambda)(\lambda + V_{CNT} - 1)E_{CNT}^{dis} + \lambda^2 E_{CNT}^{agg}}$$

Equazione 3.6 - Modello serie-parallelo (model I) proposto da Ouali et al. per il calcolo del modulo elastico di un composito polimero/CNTs [43].

Con

$$V_{CNT} = (1 - \lambda) + \lambda\phi$$

Dove:

- V_{CNT} è la precentuale in volume di CNTs presenti nel composito;
- E_m è il modulo elastico della matrice;
- E_{CNT}^{agg} e E_{CNT}^{dis} indicano, rispettivamente, il modulo di Young della percentuale di nanotubi che formano tra loro un reticolo percolativo e il modulo di Young della percentuale di nanotubi che risultano isolati tra loro[3]. Valori ragionevoli di tali moduli possono essere E_{CNT}^{agg}=50 GPa e $E_{CNT}^{dis} = 900\ GPa$.
- $(1 - \lambda)$ è la percentuale in volume di nanotubi che formano tra loro un reticolo percolativo;
- $\lambda\phi$ è la percentuale in volume percentuale di nanotubi che risultano isolati tra loro.

Come è possibile osservare in Figura 3.13, il modello proposto riesce a predire in modo ottimale i dati sperimentali ottenuti [43].

[3] In verità, al fine di calcolare in modo preciso il modulo del singolo nanotubo, si dovrebbe considerare anche la superficie interna dei CNTs, utilizzando la seguente relazione: $E_{CNT_{effettivo}} = \frac{(d_{esterno}^2 - d_{interno}^2)}{d_{esterno}^2} E_{CNT}$.

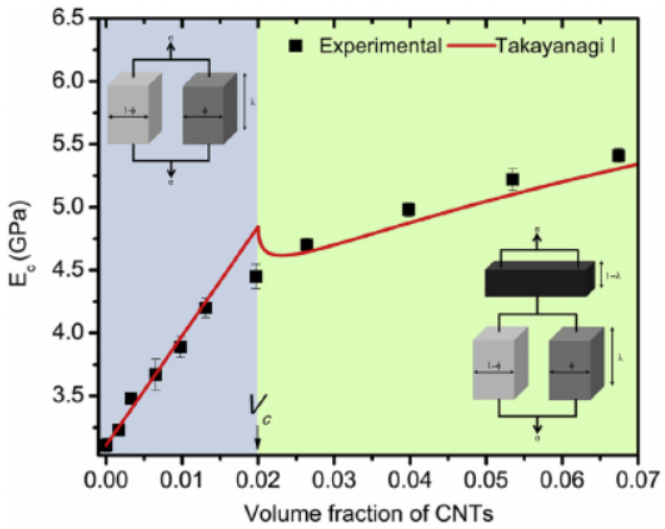

Figura 3.13 - Confronto dei risultati ottenuti sperimentalmente e dei valori previsti dal modello [43].

Riguardo alla resistenza a trazione, è possibile utilizzare la relazione già introdotta per i compositi polimero/CFs (Equazione 3.5), avendo l'accortezza di tenere conto anche della superficie interna di ogni CNT, calcolando la resistenza a trazione effettiva del singolo CNT mediante la seguente equazione (Equazione 3.7).

$$\sigma_{CNT_{effettivo}} = \frac{(d_{esterno}^2 - d_{interno}^2)}{d_{esterno}^2}\sigma_{CNT}$$

Equazione 3.7 - Calcolo della resistenza a trazione effettiva di un singolo CNT.

3.3 Proprietà elettriche

L'introduzione di filler conduttivi in materiali polimerici, per loro natura isolanti, può portare all'alterazione delle caratteristiche elettriche originarie, inducendo proprietà conduttive al composito così ottenuto. In tal caso si parla, più propriamente, di compositi polimerici conduttivi [50].

Il comportamento dei materiali allo stato solido è legato alla loro struttura elettronica, descrivibile mediante il modello a bande elettroniche. Esso afferma che la formazione di legami chimici tra specie atomiche origina orbitali molecolari, al crescere del numero dei quali aumenta anche la quantità di livelli energetici che possono essere occupati dagli elettroni che prendono parte al legame (elettroni di valenza). Di conseguenza, lo spettro energetico evolve infittendosi, fino a formare delle bande continue, intervallate o meno da gap energetici proibiti (ovvero non occupabili dagli elettroni), comunemente indicati come *band gap* o *energy gap*. In particolare, si definisce "banda di valenza" l'insieme dei livelli energetici relativi agli orbitali molecolari a carattere legante occupati dagli elettroni di valenza, mentre si indica con il termine "banda di conduzione" l'insieme dei livelli energetici relativi agli orbitali molecolari a carattere antilegante non occupati da elettroni (allo stato fondamentale). L'orbitale molecolare appartenente alla banda di valenza che presenta maggiore energia viene detto *highest occupied molecular orbital* (HOMO), mentre l'orbitale molecolare appartenente alla banda di conduzione che presenta la minore energia viene detto *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) [34], [51].

Sulla base del gap energetico presente tra banda di valenza e banda di conduzione, è possibile caratterizzare le proprietà elettriche di un materiale, come indicato in Figura 3.14 [51].

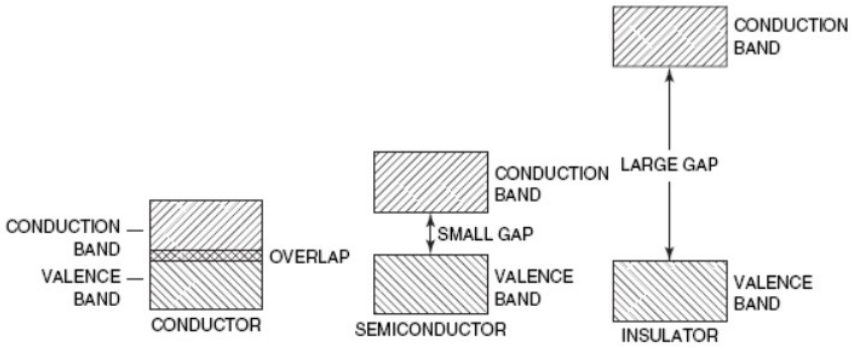

Figura 3.14 - Banda di valenza e banda di conduzione per materiali conduttori, semiconduttori ed isolanti [51].

Di conseguenza, nei compositi a matrice polimerica l'addizione di filler *carbon-based*, come CNTs e CFs, permette la riduzione dell'energy gap, fino a consentire l'ottenimento di un materiale composito semi-conduttore o addirittura conduttore [51].
Al fine di comprendere come l'introduzione di filler carboniosi possa sortire un aumento di conducibilità elettrica è necessario fare riferimento alla teoria della percolazione. Secondo quest'ultima, esiste una frazione in volume di filler, che, una volta raggiunta, permette la transizione del materiale polimerico da isolante a semi-conduttore o conduttore [50]. Al raggiungimento di tale concentrazione critica, nota come "soglia di percolazione", la conduttività elettrica[4] del composito subisce un improvviso incremento di diversi ordini di grandezza. Il termine utilizzato indica la formazione di un reticolo continuo costituito dagli stessi filler all'interno della matrice polimerica; un ulteriore aumento della frazione in volume genera a questo punto scarso effetto sulla conduttività del composito [50].

Nella seguente tabella (Tabella 3.4) sono indicati i valori tipici di band gap, resistività e conducibilità elettrica per ciascuna classe di materiali.

Tabella 3.4 - Valori tipici di band gap, resistività e conducibilità elettrica per materiali isolanti, semiconduttori e conduttori[50][51][52].

Tipo di materiale	*Band gap [eV]*	*Resistività [Ω · m]*	*Conducibilità [S/m]*
Isolante	$3 \div 10$	$> 10^6$	$< 10^{-6}$
Semiconduttore	$0.1 \div 2$	$10^{-5} \div 10^6$	$10^5 \div 10^{-6}$
Conduttore	≤ 0	$< 10^{-5}$	$> 10^5$

Graficamente (Figura 3.15), è possibile osservare il suddetto fenomeno seguendo la variazione della conducibilità elettrica in funzione della frazione in volume di filler aggiunto: si evidenzia una forma tipica a S, in cui in uno stretto intervallo di concentrazioni si verifica un drastico aumento di conducibilità [43].

[4] Il termine *conduttività elettrica* o *conducibilità elettrica* indica la facilità con cui un materiale può essere attraversato da corrente elettrica. Viene definita come il reciproco della resistività. Nel sistema interazionale è espressa in S/m [34].

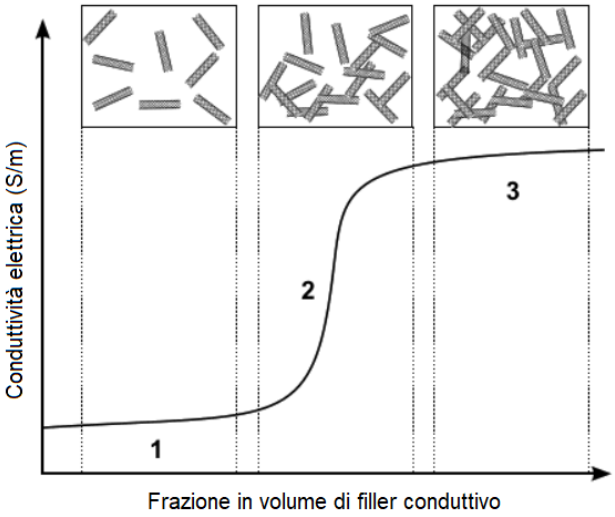

Figura 3.15 - Andamento della conduttività elettrica al variare della frazione di filler conduttivo introdotto in una matrice polimerica [43].

La soglia di percolazione è correlata al fattore di forma[5] (*aspect ratio*) dei filler utilizzati mediante una relazione di proporzionalità inversa [53]. Di conseguenza, all'aumentare di quest'ultimo si rileva una progressiva riduzione della frazione in volume necessaria a rendere elettricamente conduttivo il composito.

E' bene, inoltre, specificare che l'aumento di conduttività elettrica in mezzi dielettrici indotta dall'introduzione di filler conduttivi può avvenire mediante il contatto degli stessi o anche nel caso in cui i filler si trovino solo strettamente adiacenti [54].
Nel primo caso il contatto tra filler conduttivi contigui determina la formazione di percorsi conduttivi (Figura 3.16), attraverso i quali, in presenza di un campo elettrico applicato, si verifica il movimento di specie cariche. Ciò induce macroscopicamente un passaggio di corrente elettrica e, di conseguenza, una conducibilità apprezzabile [50]. Quanto asserito giustifica la transizione isolante-conduttore in corrispondenza della soglia di percolazione, in quanto a partire da questo livello di concentrazione di filler la probabilità che si abbia tale fenomeno è sensibilmente elevata.

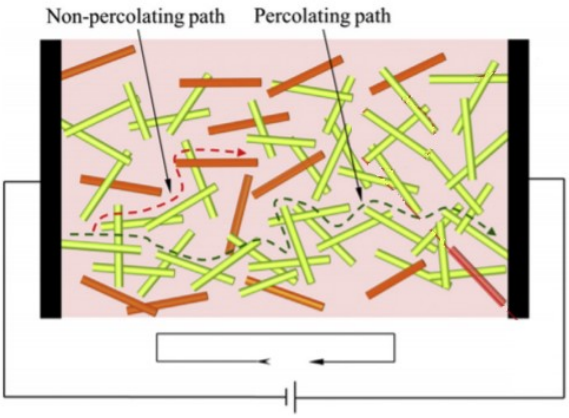

Figura 3.16 - Formazione di percorsi conduttivi in compositi a matrice polimerica additivati con fillers conduttivi [55].

[5] Per fattore di forma o *aspect ratio* ci si riferisce al rapporto tra lunghezza e diametro (o spessore) di un filler.

Il secondo meccanismo prima citato, ovvero la conduzione tra filler che non si trovino in contatto diretto ma siano strettamente adiacenti, è spiegabile mediante l'effetto tunnel. Secondo tale teoria si ritiene che la conduzione avvenga ad opera di elettroni in grado di "saltare" attraverso uno spazio vuoto o occupato da matrice polimerica per raggiungere un altro mezzo conduttivo prossimo a quello in cui si trovano inizialmente (Figura 3.17). Condizione necessaria affinché questo fenomeno possa avere luogo è che le distanze tra i filler siano dell'ordine di pochi nanometri, ovvero è indispensabile trovarsi in regime quantistico: solo così vi sarà un probabilità non nulla che il portatore di carica possa superare la barriera energetica, nonostante essa possa essere arbitrariamente elevata [50].
Dal punto di vista prettamente pratico, la differenza tra i due meccanismi appena esposti risiede nel fatto che mediante l'effetto tunnel è più probabile raggiungere la soglia di percolazione a frazioni in volume di rinforzo inferiori. In ogni caso, svariate ricerche scientifiche operate negli anni, sembrano confermare che il reale meccanismo di conduzione sia il risultato dell'effetto combinato delle due teorie.[50]

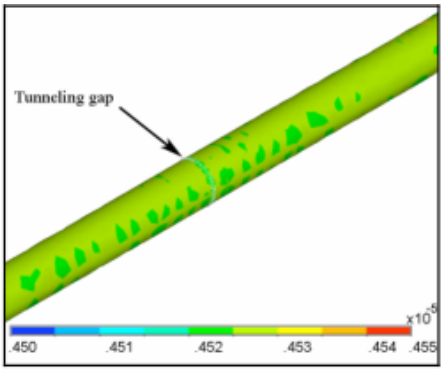

Figura 3.17 - Rappresentazione di due nanotubi di carbonio adiacenti, separati da uno spazio di pochi nanometri.

3.3.1 Compositi polimero/CFs

Le fibre di carbonio sono elettricamente conduttive, in contrasto con la natura dielettrica delle matrici polimeriche. Pertanto, tali filler possono essere utilizzati non solo come rinforzo meccanico, ma anche come elementi di miglioramento della conduttività elettrica del composito, permettendo in tal modo l'ottenimento di materiali multifunzionali [37].

La conducibilità elettrica a temperatura ambiente delle CFs disponibili in commercio presenta valori che vanno da $10^4 \div 10^5\ S/m$ per le fibre *PAN-based* a $10^5 \div 10^6\ S/m$ per le fibre *pitch-based* [41]. Inoltre, tale parametro cresce all'aumentare del modulo di Young della fibra, come evidenziato in Figura 3.18.

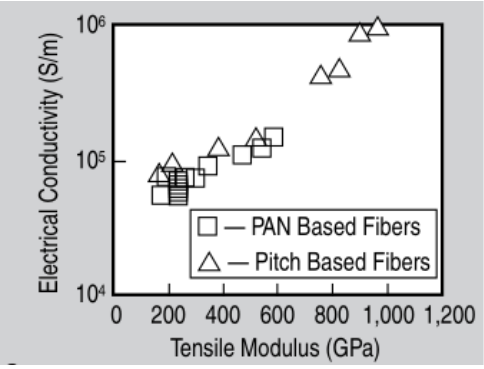

Figura 3.18 - Andamento della conduttività elettrica al variare del modulo di Young in fibre di carbonio PAN-based e Pitch-based.

Tale fenomeno è facilmente spiegabile poiché all'aumentare della temperatura del trattamento termico effettuato si registra un aumento del modulo elastico (Figura 3.11), accompagnato ad un progressivo orientamento dei piani grafenici (Figura 3.4). Quest'ultimo aspetto consente una maggiore mobilità dei portatori di carica lungo l'asse della fibra, con conseguente miglioramento della conduttività elettrica. Inoltre, è necessario prestare attenzione anche alla presenza di difetti come bordi di grano, dislocazioni e difetti puntiformi, i quali aumentano localmente la resistività elettrica in quanto diminuiscono la mobilità degli elettroni a causa di fenomeni di scattering (si riduce il tempo medio tra due urti consecutivi) [56], [51].
Sono stati proposti svariati modelli atti alla previsione della conduttività elettrica, al fine di conseguire una progettazione di compositi polimero/CFs più consapevole ed efficiente che permetta di ridurre l'onere di un numero eccessivo di prove sperimentali.
Sulla base del confronto tra diversi modelli ad oggi sviluppati, un adattamento del modello sviluppato da *Mamunya et al.* [57] ha fornito la migliore corrispondenza con i dati sperimentali: esso dimostra che il comportamento tipico di questi compositi dipende principalmente dall'interazione polimero-riempitivo, oltre che dalle dimensioni e della frazione in volume di filler contenuti. Di conseguenza viene presa in considerazione la tensione interfacciale polimero-CF e l'*aspect ratio* delle fibre.

A tutte le frazioni di filler al di sopra della soglia di percolazione, la conduttività del composito risulta calcolabile mediante la seguente equazione (Equazione 3.8) [57].

$$\log \sigma = \log \sigma_{PT} + (\log \sigma_m - \log \sigma_{PT}) \left(\frac{\phi - \phi_{PT}}{F - \phi_{PT}} \right)^k$$

Equazione 3.8 - Adattamento del modello di Mamunya et al. per il calcolo della conduttività elettrica di un composito polimero/CFs. [57].

Con

$$k = \frac{K\phi_{PT}}{(\phi - \phi_{PT})^{0.75}}; \qquad K = A - B\gamma_{P-CF}; \qquad \gamma_{m-CF} = \gamma_m + \gamma_{CF} - 2\sqrt{\gamma_m \gamma_{CF}}$$

Dove:

- σ, σ_{PT} e σ_m sono, rispettivamente, la conducibilità del composito, del composito alla soglia di percolazione e della matrice polimerica;
- ϕ e ϕ_{PT} rappresentano, rispettivamente, la frazione in volume di filler e la soglia di percolazione;
- γ_{m-CF}, γ_m e γ_{CF} indicano, rispettivamente, la tensione interfacciale matrice-CF, la tensione superficiale della matrice e la tensione superficiale delle fibre di carbonio;
- A e B sono delle costanti;

- F è la frazione di massimo impaccamento, ovvero un parametro che dipende dalla distribuzione spaziale degli elementi e quindi dall'*aspect ratio* (AR), che per le fibre di carbonio può essere così calcolato:

$$F = \frac{5}{\frac{75}{10 + AR} + AR}$$

Il grafico seguente (Figura 3.19) mostra la buona corrispondenza tra previsione del modello e dati sperimentali per compositi realizzati con diverse matrici (policarbonato e nylon) rinforzati con fibre corte di carbonio.

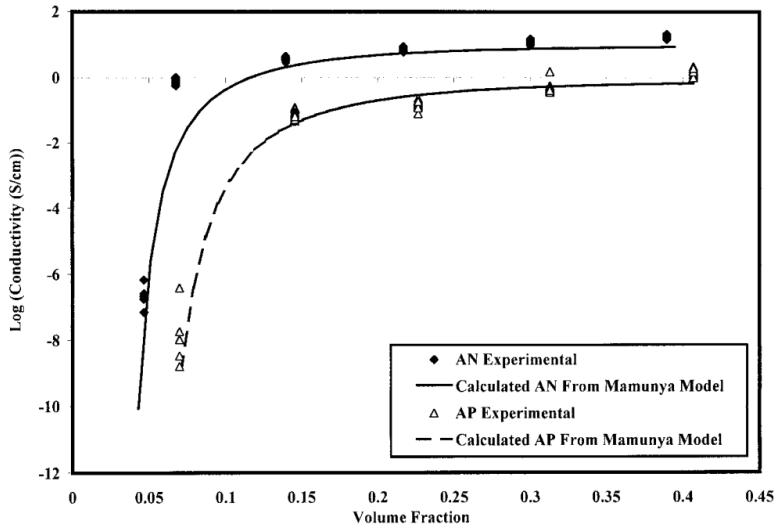

Figura 3.19 - Confronto tra risultati sperimentali e valori previsti dal modello per la conducibilità di matrici polimeriche, al variare della frazione in volume di CFs introdotte: (AN) Nylon; (AP) Policarbonato) [57].

Tuttavia, è bene precisare che il modello appena presentato mostra alcune limitazioni, dovute all'inaffidabilità nel caso in cui le fibre siano ricoperte da coating con alta tensione superficiale e al fatto che il modello non tenga conto dell'architettura del composito [57].

3.3.2 Compositi polimero/CNTs

Al fine di descrivere le proprietà elettriche dei CNTs si deve fare riferimento alla struttura elettronica del grafene, che, come già accennato, può essere considerato come l'elemento costitutivo di tutte le forme allotropiche del carbonio. Il grafene presenta una struttura cristallina con atomi di carbonio ibridizzati sp^2, ciascuno dei quali forma tre legami covalenti di tipo σ con altrettanti atomi di carbonio, delineando così una di disposizione di atomi esagonale bidimensionale. Inoltre, gli elettroni dell'orbitale non ibridato di ciascun atomo di carbonio formano legami delocalizzati di tipo π, che garantiscono un'elevata conducibilità elettrica in direzione parallela ai piani grafenici e quindi determinano le proprietà elettriche tipiche dei nanotubi di carbonio.

In relazione alla chiralità del CNT, quest'ultimo può assumere carattere conduttore o semi-conduttore. Nello specifico, sarà conduttore solo se $|m - n| = 3i$, dove i è un numero intero (vedi *Paragrafo 3.1.2*); diversamente da tale condizione, il CNT sarà semiconduttore. Pertanto, tutti i nanotubi *armchair* hanno carattere metallico, mentre in tutti gli altri casi i nanotubi sono

semiconduttori con un band gap massimo pari a circa 0.3-0.5 eV. Quest'ultimo dipende strettamente dal diametro del nanotubo e può essere calcolato in modo semplice mediante la seguente relazione (Equazione 3.9) [43].

$$E_{gap} = \frac{6.958}{d}$$

Equazione 3.9 - Calcolo del band gap di CNTs semiconduttori [43].

Dove E_{gap} è il band gap espresso in eV e d è il diametro del nanotubo espresso in Å.

E' bene sottolineare che, in generale, i MWCNTs hanno sempre carattere metallico, grazie alla loro struttura multistrato costituita da singoli CNTs con proprietà elettriche tra loro differenti [43].

In Tabella 3.5 vengono riassunti valori medi di conducibilità intrinseca di nanotubi conduttori e semiconduttori, ottenuti mediante misure sperimentali.

Tabella 3.5 - Conducibilità elettrica di SWCNTs e MWCNTs [43][44].

Tipo di CNT	*Conducibilità elettrica [S/m]*	
	CNT conduttore	*CNT semiconduttore*
SWCNT[6]	$10^4 \div 10^6$	10
MWCNT	$8 \cdot 10^5 \div 2 \cdot 10^7$	/

Nel caso di compositi polimerici conduttivi contenenti CNTs, gli studi finora effettuati hanno messo in evidenza che, a livello statistico, si riscontra un numero molto elevato di fillers strettamente adiacenti ma non a contatto diretto tra loro. Di conseguenza è stato dimostrato che il tunneling elettronico gioca un ruolo dominante nella conduttività elettrica complessiva di tali tipologie di compositi. [54]. Si noti che, affinché questo effetto si verifichi, la distanza tra fillers adiacenti deve essere dell'ordine di 5 nm [44].

Il calcolo della conducibilità di compositi contenenti CNTs può essere condotto mediante un semplice modello proposto da *Zare et al.* (Equazione 3.10), che tiene conto delle dimensioni, dell'ondulazione e dell'effettiva frazione in volume dei CNTs, nonché dello spessore dell'interfase matrice-filler (l'enorme superficie specifica dei nanotubi genera una fase intermedia tra matrice polimerica e CNTs, detta interfase, che influisce notevolmente sul comportamento dei nanocompositi, tanto da poter determinare la formazione di strutture di connessione che abbassano la soglia di percolazione) [58].

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{4.8uR^2}{z\varphi_{eff}l}\right)$$

Equazione 3.10 - Modello di Zare et al per il calcolo della conducibilità di compositi polimero/CNTs [58].

[6] A causa dell'elevata superficie specifica, i CNTs tendono ad aggregarsi a causa dell'azione di forze di Van der Waals, disponendosi in modo da formare dei fasci. Il valore inferiore di conducibilità indicato in tabella è riferito al caso di fasci di SWCNT.

Dove:

- σ_0 è un fattore pre-esponenziale;
- u è un parametro che tiene conto dell'ondulazione dei CNTs, definito come il rapporto tra la lunghezza (l) e la lunghezza efficace della fibra (l_{eff}). Quest'ultima si riferisce al fatto che i CNTs presentano spesso una certa curvatura o ondulazione, come riportato in Figura 3.20.

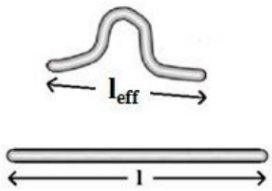

Figura 3.20 - Curvatura caratteristica dei CNTs [58].

- R indica il raggio del nanotubo;
- φ_{eff} è la frazione in volume effettiva dei CNTs presenti nel composito. Si rende necessario correggere la frazione in volume al fine di tenere conto del contributo dell'interfase di spessore pari a t e dell'ondulazione (Figura 3.21).

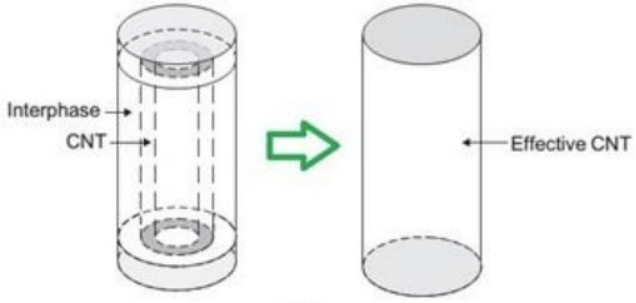

Figura 3.21 - Contributo dell'interfase nella determinazione della frazione in volume di filler [58].

La frazione in volume effettiva può essere calcolata come:

$$\varphi_{eff} = \frac{(R+t)^2\left(\frac{l}{u}+2t\right)}{R^2\frac{l}{u}}$$

- z è la lunghezza tunnel caratteristica, parametro correlato alle caratteristiche del CNT, dell'interfase, della frazione in volume e dalla distanza di tunneling tra due fillers [59].

Il modello proposto si adatta in modo corretto ai dati sperimentali, con errori inferiori al 5%, rivelandosi sufficientemente affidabile, come evidenziato dai seguenti grafici (Figura 3.22) [58].

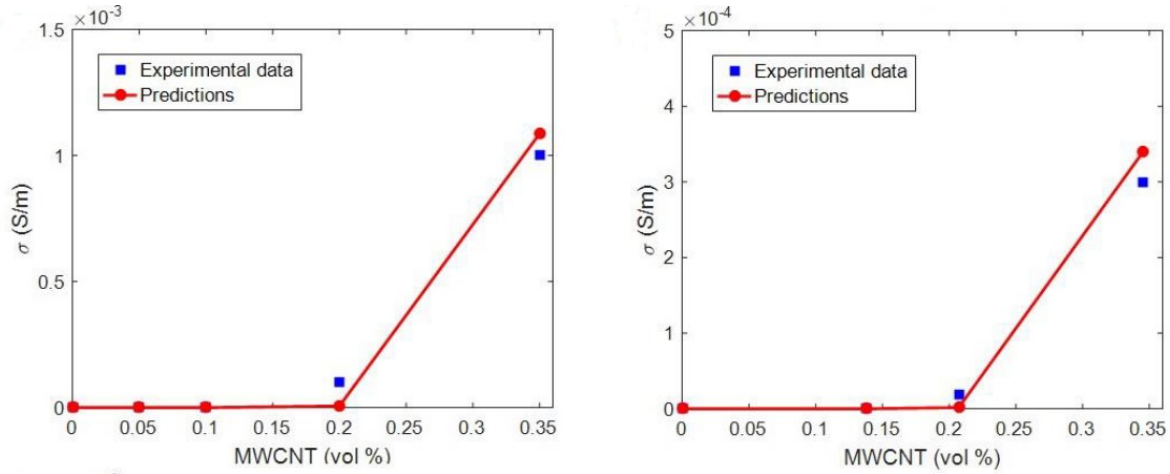

Figura 3.22 - Confronto tra risultati sperimentali e valori previsti dal modello proposto per il calcolo della conducibilità elettrica in compositi polimero/CNTs: a sinistra, PVC; a destra, PET [58].

Dall'analisi delle equazioni presentate, si deduce che l'aumento di conducibilità elettrica in un composito polimero/CNTs è proporzionale alla frazione in volume di filler, all'aspect ratio dei CNTs e allo spessore dell'interfase, mentre risulta inversamente proporzionale all'ondulazione dei filler.
Infine, è importante sottolineare come la soglia di percolazione si riveli molto ridotta, anche ponendola a confronto con i compositi rinforzati con fibre di carbonio, grazie all'elevato fattore di forma. I valori di frazione in volume di filler che permettono di raggiungere tale soglia sono molto variabili, attestandosi da 0.05 wt.% nel caso di matrici epossidiche a 7.3 wt.% nel caso di UHMWPE. Nel caso specifico del PP si aggira attorno all'1 wt.% [44].

3.4 Stampa FDM di compositi polimero/CNT e polimero/CFs

Il processo di *additive manufacturing* per mezzo della tecnica FDM ha guadagnato immensa popolarità grazie ai recenti sviluppi degli ultimi decenni. Tuttavia, restringerne il campo d'utilizzo ad una platea relativamente circoscritta di materiali limita ancora le reali potenzialità intrinseche a tale processo produttivo. Per tale ragione, vi è attualmente un grande interesse volto al miglioramento e alla diversificazione delle proprietà dei materiali polimerici mediante l'introduzione di fillers di svariata natura [60]. In particolare, l'impiego di rinforzanti carboniosi, quali CFs e CNTs, sembra permettere l'ottenimento di manufatti con proprietà molto promettenti. Questo, unito alla possibilità di realizzare forme particolarmente complesse raggiungibili solo con la stampa FDM, permette di ottenere prodotti con caratteristiche uniche, non altrimenti conseguibili.

Nei prossimi paragrafi 3.4.1 e 3.4.2, verranno altresì presi in esame i più recenti risultati presenti in letteratura riguardo alla stampa FDM di materiali polimerici rinforzati, rispettivamente, con CFs e CNTs.

3.4.1 Compositi polimero/CFs

L'interesse verso la possibilità di ottenere compositi polimero/CFs mediate *additive manufacturing* risulta essere ad oggi in costante crescita, come mostrato in Figura 3.23 [61].

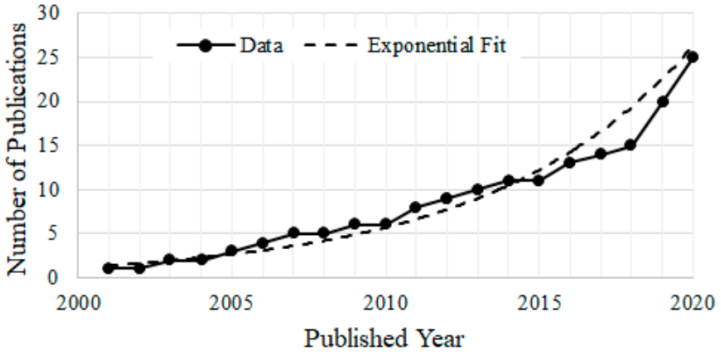

Figura 3.23 - Numero di articoli scientifici pubblicati in merito alla realizzazione di compositi polimero/CFs mediante tecniche di manifattura additiva stampa 3D. I dati fanno riferimento al periodo compreso tra il 2000 e il 2020 [61].

Gran parte degli studi sinora pubblicati si concentrano sulla caratterizzazione delle proprietà meccaniche di resistenza a trazione, compressione, flessione e tenacità (Figura 3.24) [61].

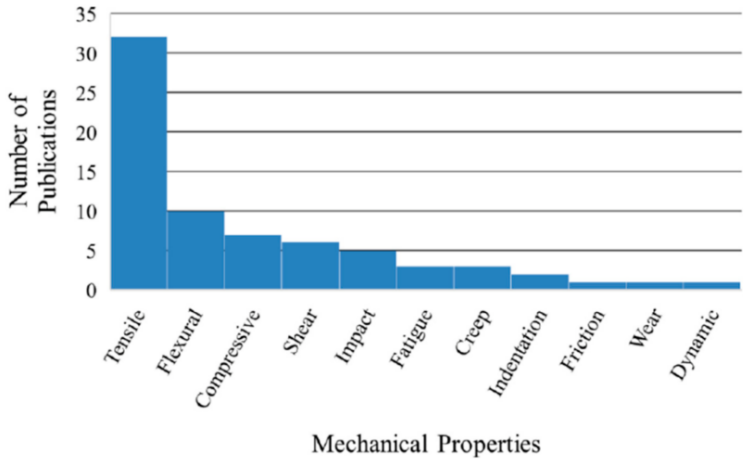

Figura 3.24 - Numero di pubblicazioni in merito allo studio di proprietà meccaniche di compositi polimero/CF realizzati mediante tecniche di manifattura additiva [61].

Ning et al. [16] hanno condotto uno studio sulle proprietà meccaniche di compositi con matrice in ABS e contenuto di CFs variabile tra 0 wt.% e 15 wt.% e lunghezza compresa tra 100 e 150 µm. Nello specifico sì è studiato l'effetto delle fibre su resistenza a trazione, resistenza allo snervamento, modulo di Young, tenacità e duttilità.
I risultati ottenuti mostrano che l'aggiunta di CFs aumenta la resistenza a trazione e il modulo di Young, ma riduce tenacità, resistenza allo snervamento e duttilità, come mostrato in Figura 3.25.
La resistenza a trazione più elevata si ottiene per 5 wt.% CFs (aumento del 22,5% rispetto alla matrice), mentre con il 7,5 wt.% CFs si ha il valore medio più alto del modulo di Young (aumento del 30,5% rispetto alla matrice). Inoltre, l'utilizzo di CFs da 150 µm determina resistenza a trazione e modulo di Young superiori rispetto all'impiego di CFs da 100 µm, ma durezza e duttilità inferiori.

Infine, il peggioramento di proprietà meccaniche riscontrato per 5 wt.% CFs può trovare spiegazione nella spiccata presenza di porosità evidenziata alla medesima concentrazione di filler [16].

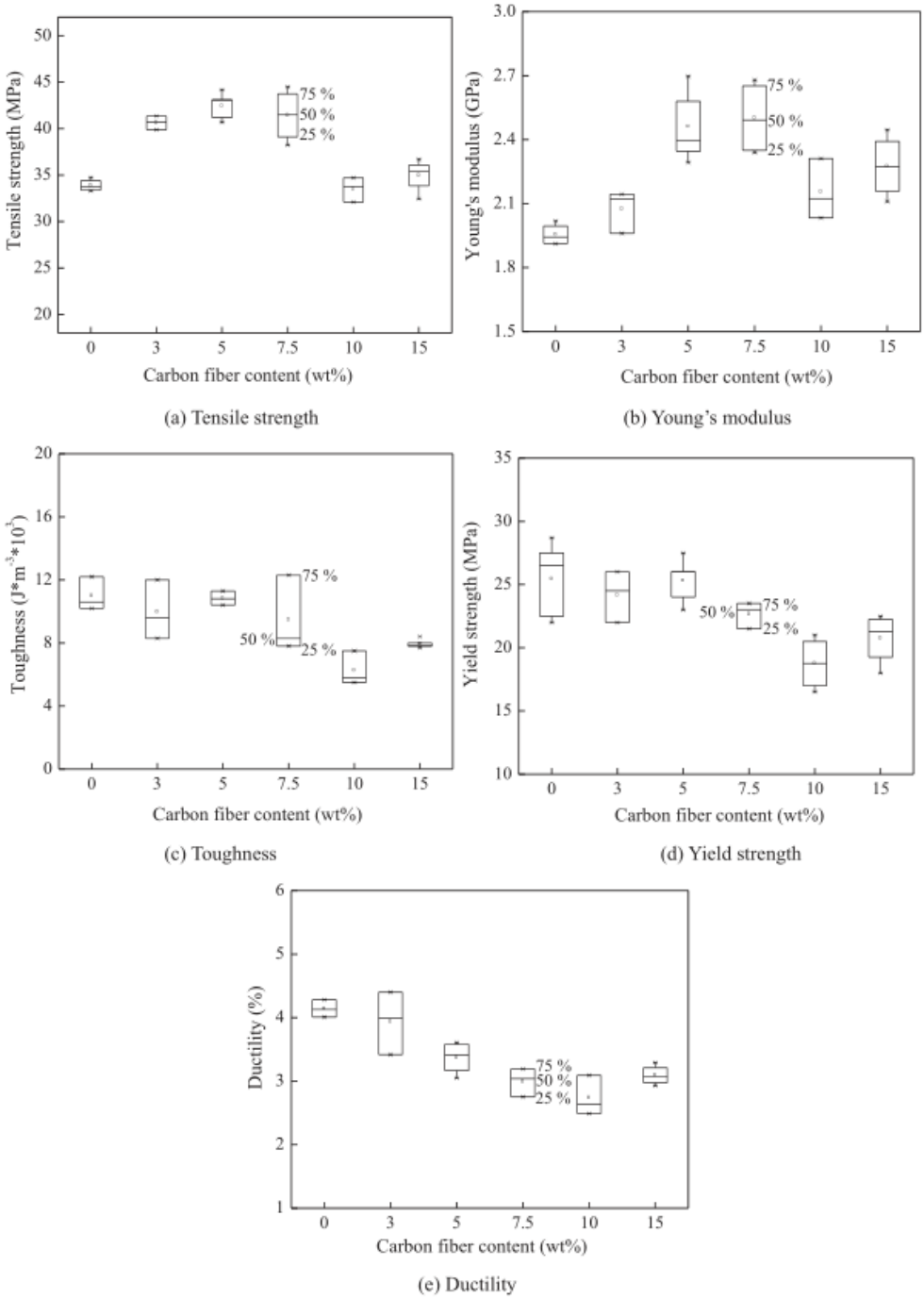

Figura 3.25 - Effetto delle fibre di carbonio su proprietà meccaniche di trazione in matrici polimeriche.

Quest'ultimo aspetto è stato analizzato anche da *Tekinapl et al*. [62], i quali hanno messo in evidenza come la presenza di vuoti vari all'aumentare della concentrazione di CFs introdotte in una matrice di ABS.

La formazione dei vuoti è intrinseca al processo di stampa FDM, anche in caso di air-gap negativo (seppur in misura molto ridotta in quest'ultimo caso). Nello specifico, si tratta di vuoti di forma

triangolare, tutti orientati in modo analogo, derivanti dalla deposizione dei filamenti. Questi, all'atto della deposizione, essendo ancora allo stato gommoso, si appiattiscono inferiormente, ma, subendo progressivamente il raffreddamento, solidificano nella parte superiore formando un profilo arrotondato. I vuoti, noti come *inter-bead pores*, generano dei canali che, se allineati nella direzione di carico, non influenzano in modo significativo le prestazioni meccaniche dei campioni. Inoltre, la dimensione dei suddetti vuoti si riduce progressivamente all'aumentare della frazione in volume di CFs introdotte: questo fenomeno può essere attribuito alla conseguente diminuzione del *die-swelling* e all'aumento della conducibilità termica indotto dall'aggiunta di tali fillers carboniosi. Inoltre, si formano anche delle porosità interne ai filamenti (*inner-bead pores*) che, a differenza degli *inter-bead pores*, provocano una caduta delle proprietà meccaniche, unitamente allo scarso legame all'interfaccia fibra-matrice. Ad ogni modo, l'elevato allineamento delle fibre e delle macromolecole polimeriche indotto dal sistema di stampa FDM permette di compensare tali effetti negativi, a tal punto da ottenere prestazioni comparabili (ed in qualche caso superiori) rispetto a sistemi di produzione tradizionali come lo stampaggio a compressione [62]. Quanto appena descritto è riassunto nello schema seguente (Figura 3.26).

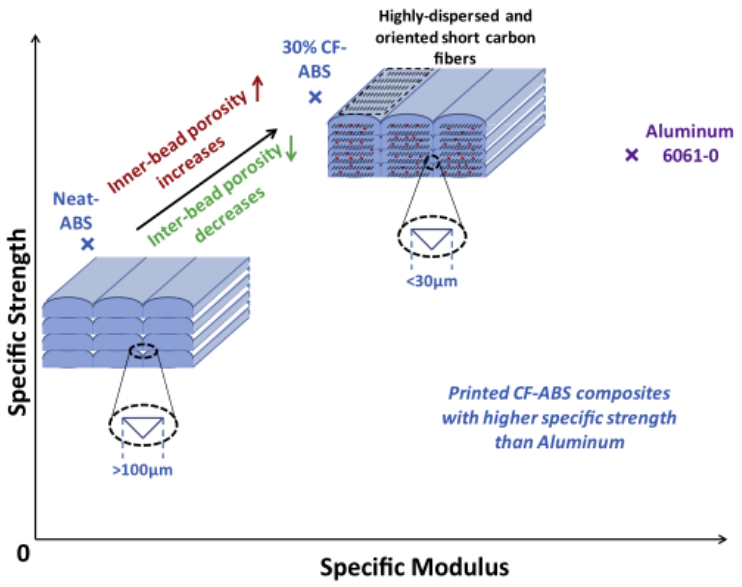

Figura 3.26 - Rappresentazione schematica di compositi in ABS rinforzati con CFs. Si osservi il confronto in termini di modulo specifico e resistenza specifica tra ABS, ABS/CFs e alluminio[62].

A tal proposito, in Figura 3.27 viene riportato l'effetto della percentuale di fibre introdotte sulla resistenza a trazione e sul modulo di Young.

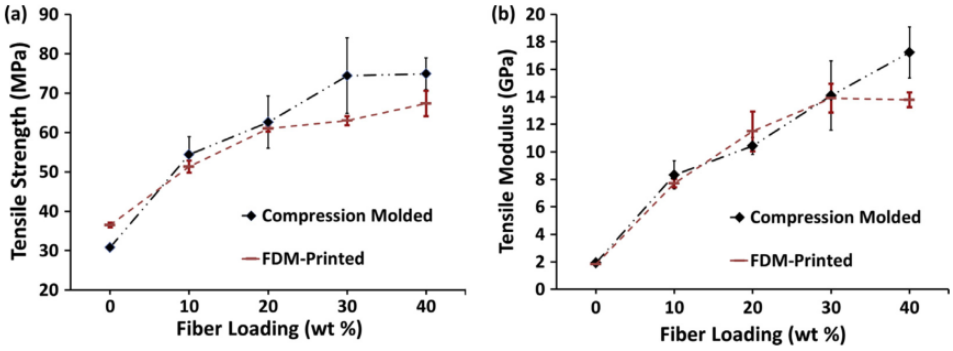

Figura 3.27 - Effetto delle fibre di carbonio introdotte in matrici di ABS sulla reistenza a trazione (a) e sul modulo di Young (b) [62].

Si nota che l'aumento della resistenza a trazione diventa meno evidente per contenuti di fibre più elevati (Fig. 6a) a causa della contestuale diminuzione della lunghezza media delle stesse (all'aumentare del contenuto di fibre, si assiste ad una più elevata interazione tra queste ultime, che conduce ad una maggiore probabilità di rottura e quindi alla presenza di fibre più corte nel composito), mentre la caduta della resistenza a trazione a cui si assiste tra l'8 e il 20 wt.% può essere spiegata con l'aumento del numero di vuoti interni. Riguardo al modulo di Young, nonostante nominalmente questo parametro continui a crescere in modo lineare, raggiunto il 40 wt.% di CFs risulta difficile effettuare praticamente la stampa, a causa della frequente ostruzione degli ugelli.

Anche *Love et al.* [4] hanno valutato l'impatto delle fibre di carbonio in provini realizzati con FDM. I risultati mostrano che l'aggiunta del 13% wt.% di CFs in una matrice di ABS aumenta la resistenza a trazione e modulo di Young, rispettivamente, fino al 200% e al 400%, quando tali parametri vengono misurati parallelamente alla direzione di deposizione. Tuttavia, la resistenza lungo l'asse z diminuisce in modo significativo, probabilmente a causa della non completa adesione tra gli strati (area di contatto ridotta rispetto a quella teorica).
Inoltre, l'introduzione di CFs mostra anche un impatto significativo sul coefficiente di dilatazione termica e sulla conducibilità termica del materiale, che, rispettivamente, subiscono una riduzione ed un accrescimento, in direzione parallela a quella di deposizione. Ciò comporta un notevole miglioramento nell'accuratezza dimensionale (Figura 3.28), grazie alla riduzione della distorsione in fase di raffreddamento, dovuta ad una minore contrazione differenziale delle diverse parti del pezzo stampato (attribuita al più ridotto coefficiente di dilatazione termica) e alla riduzione dei gradienti termici (attribuita all'aumento di conducibilità termica).

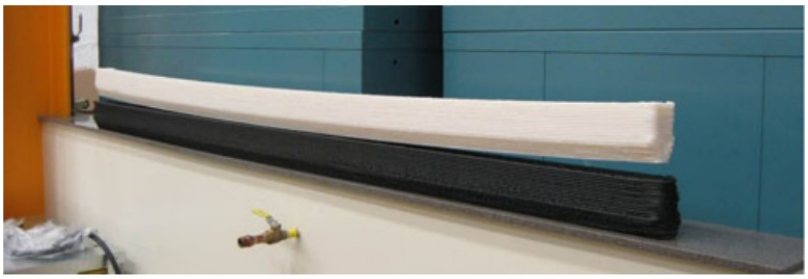

Figura 3.28 - Effetto dell'aggiunta di fibre di carbonio in matrici di ABS in termini di distorsioni a seguito della stampa FDM. La barra in alto è relativa ad ABS, mentre quella in basso è realizzata in ABS/CFs [4].

In questo modo si può raggiungere una distorsione addirittura inferiore rispetto a quella ottenibile con le stampanti FDM industriali, dotate di camera riscaldata mantenuta intorno alla temperatura di transizione vetrosa del polimero [4].

Riguardo alle proprietà elettriche, in letteratura è presente un numero molto limitato di studi relativi a compositi polimero/CFs. *Girdis et al.* [63] hanno studiato l'effetto sulle proprietà elettriche dell'aggiunta fino al 2 wt.% di fibre corte di carbonio in matrici di ABS, ottenendo valori di conducibilità vicini allo zero, senza quindi evidenziare sostanziali differenze rispetto alla sola matrice. In particolare, si registra una conducibilità elettrica pari a $3.39 \cdot 10^{-5}\ S/m$ nel caso di ABS non caricato e $3.82 \cdot 10^{-5}\ S/m$ con l'introduzione del 2 wt.% di CFs. Una possibile spiegazione a questo fenomeno può essere la ridotta quantità di fillers introdotta, ma anche fattori inerenti al processo FDM stesso, che risulta aver alterato la conduttività dei campioni. Infatti, la deposizione FDM allinea in modo marcato le fibre di carbonio, disturbando la normale formazione di percorsi conduttivi all'interno del composito. A questo si aggiunge, inoltre, la presenza di piccoli vuoti, che rende difficile la conduzione elettrica.

Anche *Krause et al.* [64] hanno confermato questi risultati, nel caso di PP rinforzato con CFs. Nello specifico, si osserva che la conducibilità rimane praticamente invariata passando dalla matrice pura fino al 7.5 wt.% di CFs. Di contro, la conducibilità termica presenta un, seppur ridotto, apprezzabile miglioramento (Figura 3.29).

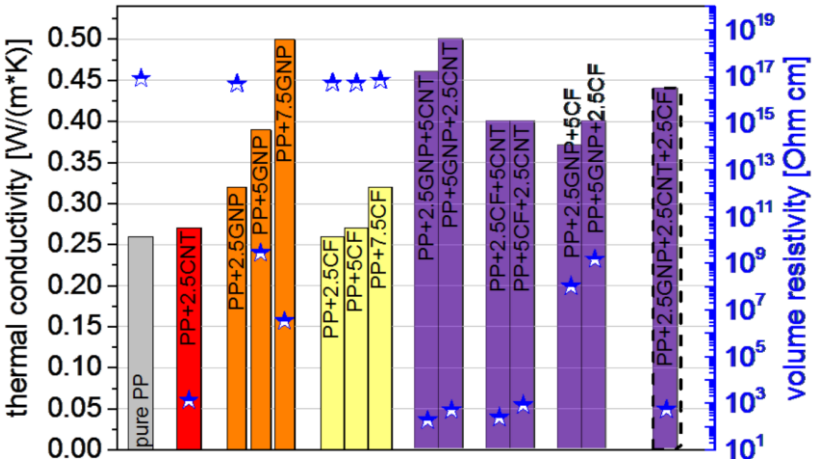

Figura 3.29 - Andamento della conducibilità elettrica e termica in matrici di polipropielene al variare della concentrazione di vari fillers introdotti. CF = carbon fibers, CNT = carbon nanotubes, GNP = graphite nanoplates [64].

3.4.2 Compositi polimero/CNTs

La realizzazione di compositi a matrice polimerica rinforzati con CNTs mediante stampa FDM può potenzialmente rivoluzionare svariate applicazioni nei settori delle industrie aerospaziali, automotive, tessili ed energetiche, grazie all'ottenimento di eccezionali proprietà meccaniche ed elettriche unitamente alla possibilità di ottenere forme piuttosto complesse [65].

Sezer et al. [65] hanno studiato il miglioramento delle prestazioni meccaniche ed elettriche di nanocompositi ABS/CNTs (MWCNTs con *aspect ratio* pari a 157) prodotti con tecnologia FDM, a partire da filamenti realizzati autonomamente (la disponibilità commerciale di questa tipologia di materiale in forma di filamento è ancora piuttosto limitata o assente).
Riguardo alle proprietà meccaniche, è possibile evidenziare che, oltre alla percentuale in peso di filler introdotto, assume un ruolo significativo anche l'angolo di deposizione del filamento, il quale risulta fornire i migliori risultati quando la deposizione avviene nella direzione di carico nelle prove a trazione (*raster angle* pari a 0°). In questo caso, come mostrato in Figura 3.30, la resistenza a trazione subisce una prima leggera riduzione fino a 3 wt.% (molto probabilmente a causa di un'adesione interfacciale impropria matrice/filler) ma successivamente si assiste ad un suo incremento fino a 7 wt.%, in corrispondenza di cui si registra un aumento della resistenza pari a 288% in confronto al materiale non caricato. Tale risultato è spiegabile grazie all'elevato *aspect ratio* tipico dei nanotubi, che permette il raggiungimento di elevate proprietà meccaniche specifiche. Tuttavia, è necessario constatare che per contenuti di CNTs più elevati la resistenza a rottura inizia a diminuire, probabilmente a causa dell'aumento della quantità di agglomerati di CNTs, che agiscono come difetti nel composito.

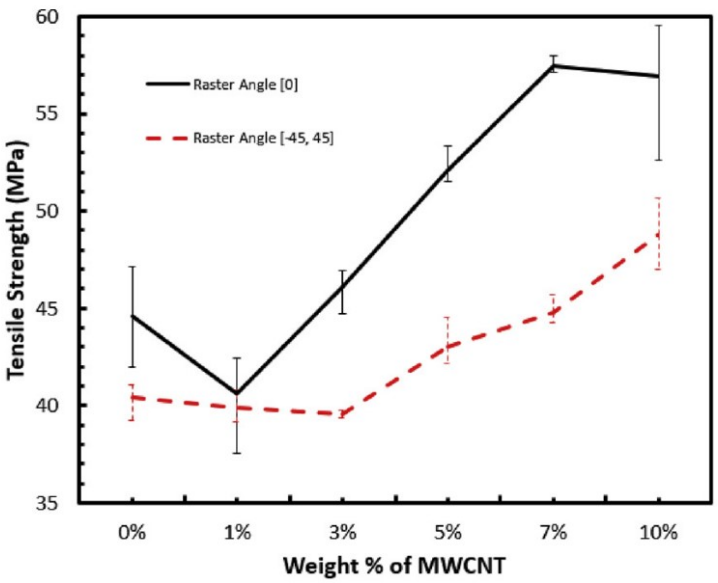

Figura 3.30 - Andamento della resistenza a trazione al variare della percentuale in peso di MWCNTs in compositi ABS/MWCNTs.. La linea continua indica l'utilizzo di un pattern lineare [0°], mentre la linea tratteggiata indica un pattern lineare incrociato [-45°,45°][65].

Il modulo di Young, invece, aumenta in modo pressoché lineare per tutte le percentuali di filler testate, raggiungendo quindi il massimo valore in corrispondenza del 10 wt.% per cui si registra un aumento del 668% rispetto alla sola matrice. Di conseguenza, anche l'allungamento in corrispondenza del carico di snervamento diminuisce rispetto all'ABS (circa del 30% a 10 wt.% rispetto alla matrice), sintomo di una chiara transizione duttile-fragile, già a partire dall'1 wt.% di filler introdotto. I risultati delle prove a trazione sono riportati di seguito (Figura 3.31).

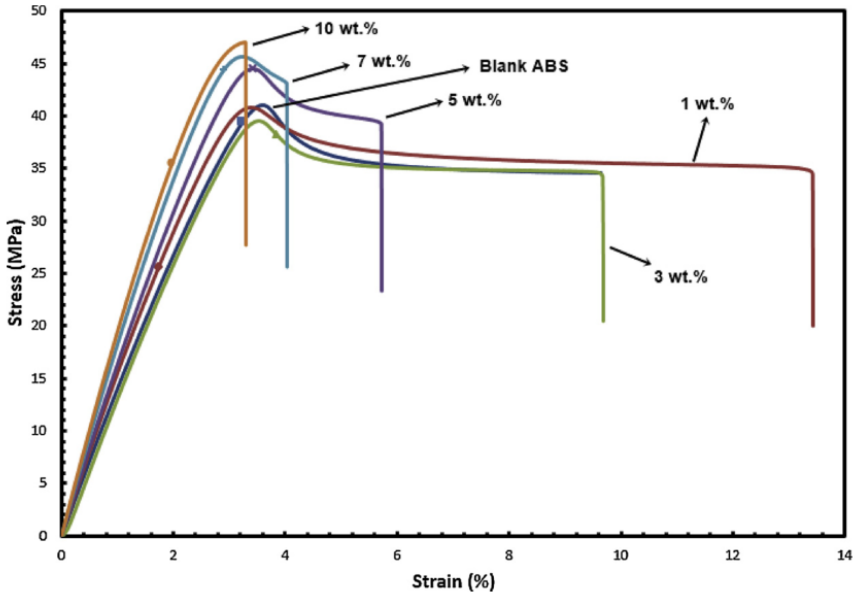

Figura 3.31 - Curve sforzo-deformazione relativa alle prove di trazione effettuate su compositi ABS/MWCNTs con diverse percentuali in peso di fillers (1 wt.% , 3 wt.%, 5 wt.%, 7 wt.%, 10 wt.%) [65].

I nanocompositi ABS/MWCNTs offrono performance superiori non solo in termini di proprietà meccaniche, ma anche in relazione alle proprietà elettriche, come evidenziato in Figura 3.32. Dai test effettuati si evince che, nel caso in esame, la transizione da isolante a conduttore si ottiene a partire da 3 wt.% di MWCNTs introdotti, nel caso di *raster angle* pari 0°. E' necessario evidenziare che nel caso di angolo di deposizione [-45°, 45°] tale transizione si registra solo a percentuali di filler superiori, a causa della discontinuità indotta nella rete di percolazione dalla deposizione incrociata dei layers. Inoltre, oltre alla concentrazione e all'orientamento dei fillers introdotti, anche la lunghezza dei MWCNTs assume un effetto significativo sulla conducibilità elettrica in quanto all'aumentare dell'*aspect ratio* diminuisce la soglia di percolazione.

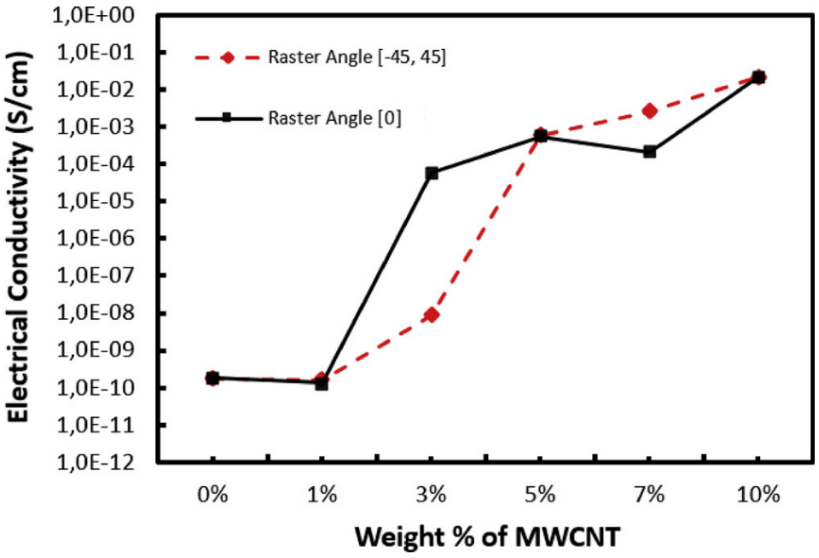

Figura 3.32 - Conducibilità elettrica di compositi ABS/MWCNTs al variare della frazione in volume di filler e dell'angolo di deposizione del filamento [65].

Un altro studio su compositi caricati con CNTs è stato condotto da *Stanciu et al.* [66], che nello specifico hanno verificato la processabilità con tecnologia FDM di compositi PP/MWCNTs. I risultati confermano l'impatto dell'angolo di deposizione del filamento sulle proprietà meccaniche e la presenza di transizione duttile-fragile all'aumentare della percentuale di filler introdotta.
Il comportamento meccanico risulta essere maggiormente influenzato dalla direzione di stampa piuttosto che dalla percentuale di nanotubi introdotta. Infatti, i provini con angolo di deposizione pari a 0° presentano sempre una resistenza a trazione maggiore rispetto agli altri angoli testati, pari a 45° e 90°. Inoltre, sebbene vi sia una certa tendenza al miglioramento della resistenza e della deformazione a rottura all'aumentare della quantità di fillers utilizzati, non è possibile identificare alcuna relazione generale in merito. Quanto appena affermato è riassunto quantitativamente in Figura 3.33 e nella Tabella 3.6.

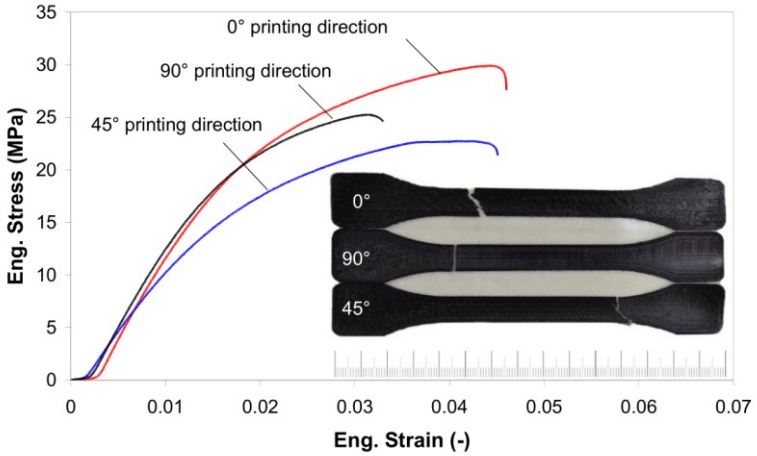

Figura 3.33 - Curve sforzo-deformazione relative a test di trazione eseguiti su compositi PP/MWCNTs (0.3 wt.%) al variare dell'angolo di deposizione del filamento [66].

Tabella 3.6 - Risultati delle prove a trazione su compositi ABS/MWCNTs al variare dell'angolo di deposizione del filamento e della percentuale in peso di fillers introdotti [66].

Angolo di deposizione del filamento	*MWCNTs [wt. %]*					
	0.3		0.5		1	
	Resistenza a trazione [MPa]	*Allungamento a rottura [%]*	*Resistenza a trazione [MPa]*	*Allungamento a rottura [%]*	*Resistenza a trazione [MPa]*	*Allungamento a rottura [%]*
0°	29.434 ± 0.60	4.709 ± 0.14	29.425 ± 1.23	3.701 ± 0.21	28.350 ± 2.14	4.564 ± 0.85
45°	23.882 ± 1.06	4.559 ± 0.43	27.162 ± 0.80	4.371 ± 0.71	26.657 ± 1.69	5.307 ± 0.44
90°	24.562 ± 2.18	3.305 ± 0.59	29.523 ± 0.83	4.350 ± 0.43	24.724 ± 1.03	3.513 ± 0.30

Yang et al. [67] hanno effettuato uno studio sulle proprietà meccaniche, termiche ed elettriche di nanocompositi con matrice in PLA rinforzati con CNTs.
Dai loro risultati, si apprende che la resistenza a trazione (Figura 3.34 (a)), il modulo di Young, la resistenza a flessione (Figura 3.34 (b)) e il modulo a flessione si accrescono all'aumentare della quantità di fillers introdotti.

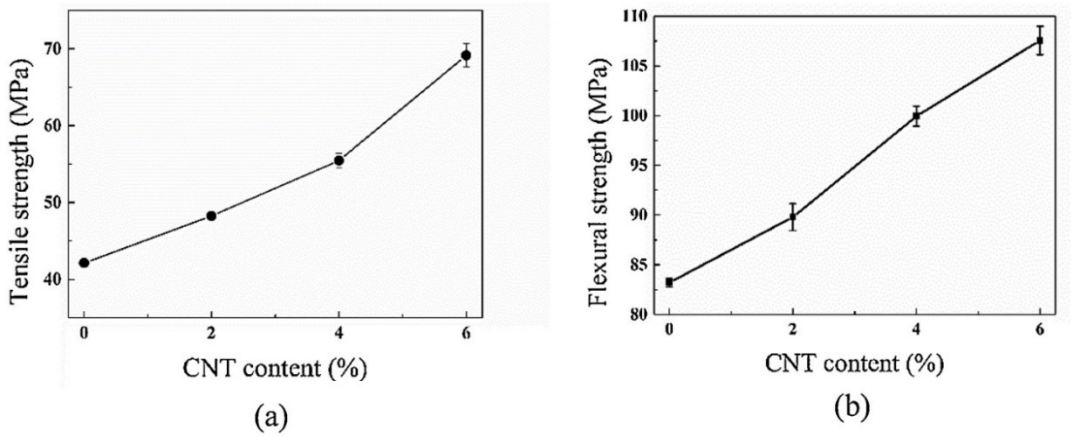

Figura 3.34 - Risultati di prove meccaniche eseguite su compositi PLA/CNT al variare della percentuale in peso di filler: (a) resistenza a trazione; (b) resistenza a flessione [67].

In particolare, l'aggiunta del 6 wt.% di CNTs ha prodotto un aumento del 64,12% sulla resistenza alla trazione e del 29,29% della resistenza alla flessione, rispetto alla matrice non rinforzata.

In relazione alle proprietà elettriche, quando il contenuto di CNTs passa dallo 0 wt.% al 2 wt.%, la resistività elettrica superficiale si riduce da 1×10^{12} a 1×10^{6} Ω/m^2, fino a raggiungere 1×10^{2} Ω/m^2 per 8 wt.% di CNTs (Figura 3.35).

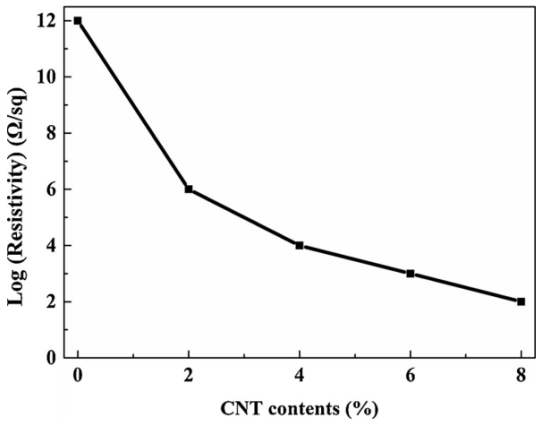

Figura 3.35 - Effetto dell'aggiunta di CNTs in varie concentrazioni sulle proprietà elettriche di compositi PLA/CNTs. [67].

Inoltre, si noti come la resistività aumenti al crescere della portata nell'estrusore e al diminuire dello spessore degli strati depositati (Figura 3.36).

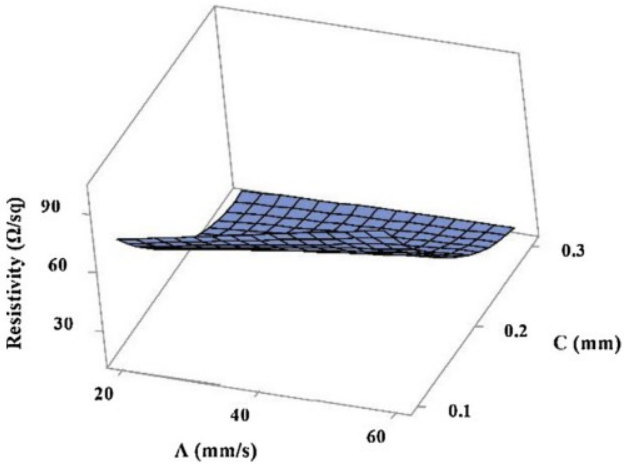

Figura 3.36 - Andamento della resistività superficiale al variare del flow-rate e dello spessore degli strati depositati [67].

Infine, anche *Gnanasekaran et al.* [68] hanno confermato l'aumento delle conducibilità elettrica visto negli studi precedentemente riportati e, in aggiunta, hanno evidenziato l'anisotropia delle proprietà elettriche in compositi PBT/CNT, misurando la conducibilità a vari angoli tra la direzione di deposizione e le sonde di misurazione. Si osserva che, passando da 0° a 90°, si registra una riduzione della conducibilità elettrica di un fattore pari a circa 7 in corrispondenza della soglia di percolazione, che va a diminuire man mano che aumenta la frazione in volume di filler, fino a convergere asintoticamente a 1.

4. Realizzazione di piste conduttive su compositi a matrice polimerica

4.1 Introduzione e principi di funzionamento

I materiali compositi a matrice polimerica, opportunamente funzionalizzati, sono tra i candidati più promettenti in applicazioni elettroniche di nuova generazione [2]. In particolare, i polimeri rinforzati con fillers carboniosi, come fibre di carbonio, nanotubi di carbonio, carbon black, grafite e grafene, possono essere utilizzati per aumentare notevolmente la conduttività elettrica di bulk in resine termoplastiche e termoindurenti, migliorandone allo stesso tempo il comportamento meccanico [1].

Per molte applicazioni il segnale elettrico necessita di essere trasportato lungo direzioni selettive e ben definite. Tradizionalmente, ciò viene espletato mediante l'impiego di filamenti metallici, per loro natura intrinsecamente conduttori e da sempre ritenuti essenziali nella realizzazione dei circuiti elettrici. La possibilità di sostituire tali filamenti conduttivi sarebbe un traguardo importante dal punto di vista industriale poiché permetterebbe di ottenere sistemi svincolati dall'utilizzo dei materiali metallici [69].

I polimeri, d'altra parte, avendo comportamento dielettrico, non sono idonei a tale scopo. Per tale ragione, recentemente, sono state sviluppate nel corso degli anni tecniche ormai consolidate che permettono la realizzazione di percorsi conduttivi attraverso procedure sottrattive, mediante rimozione di metallo da una superficie completamente metallizzata, o additive, mediante deposizione superficiale selettiva di materiale metallico. Tali processi, tuttavia, oltre a presentare una certa complessità e a richiedere tempi considerevoli, non permettono di ottenere sistemi metal- free [69].

D'altro canto, una volta superata la soglia di percolazione mediante aggiunta di fillers conduttivi, i polimeri mostrano un importante aumento di conducibilità elettrica che, seppur non totalmente isotropo, interessa il materiale nella sua globalità rendendo impossibile la direzionalità richiesta [15]. Per ovviare al problema, un approccio alternativo recentemente proposto si basa sull'utilizzo di trattamenti laser superficiali idonei a migliorare localmente la conduttività elettrica dei polimeri caricati con fillers carboniosi (aggiunti in una percentuale inferiore alla soglia di percolazione). In tal modo si può conseguire l'obiettivo di realizzare circuiti elettrici privi di metallo.
Il raggio laser induce, selettivamente, la pirolisi della matrice polimerica sulla superficie del composito, formando prodotti di decomposizione volatili che abbandonano il substrato, lasciando eventualmente solo una ridotta frazione di residuo carbonioso. Così facendo, nella zona di irraggiamento il rapporto filler/matrice aumenta notevolmente, fino a raggiungere localmente la soglia di percolazione; è quindi possibile ottenere un aumento locale di conducibilità di diversi ordini di grandezza (Figura 4.1). Si formano quindi delle "tracce conduttive" sulla superficie di un composito per sua natura isolante, ottenendo la direzionalità necessaria al trasporto di segnale elettrico ed evitandone la sua dispersione [1][70]. Affinché ciò si verifichi, è infatti importante ribadire che la matrice polimerica deve essere additivata con una concentrazione di filler tale da garantire il mantenimento del comportamento isolante del composito, in modo da evitare il cortocircuito [15].

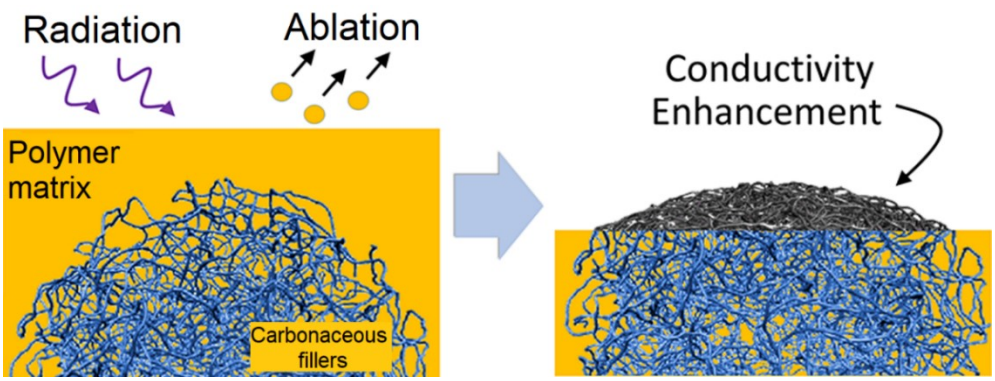

Figura 4.1 - Meccanismo di azione dell'irraggiamento laser su compositi a matrice polimerica caricati con fillers conduttivi [71].

Tale tecnica innovativa, detta *laser writing*, *laser scribing* o *laser printing*, è in linea di principio adatta per qualsiasi materiale composito termoplastico (e per alcuni polimeri termoindurenti) contenente fillers carboniosi e si è dimostrata efficace, facile e veloce. Altri vantaggi nell'uso di un approccio di questo tipo includono la riciclabilità del componente, data dall'assenza di metalli, basso costo, facile scalabilità e possibile integrazione nei circuiti esistenti. Inoltre, le tracce risultano caratterizzate da proprietà piezoresistive, che ne consentono un possibile impiego nell'ambito della sensoristica [2], [70].

Nella figura seguente (Figura 4.2) viene illustrato un esempio di apparato atto alla realizzazione di tracce conduttive e una micrografia che mostra l'aspetto morfologico-strutturale del componente sottoposto a trattamento laser.

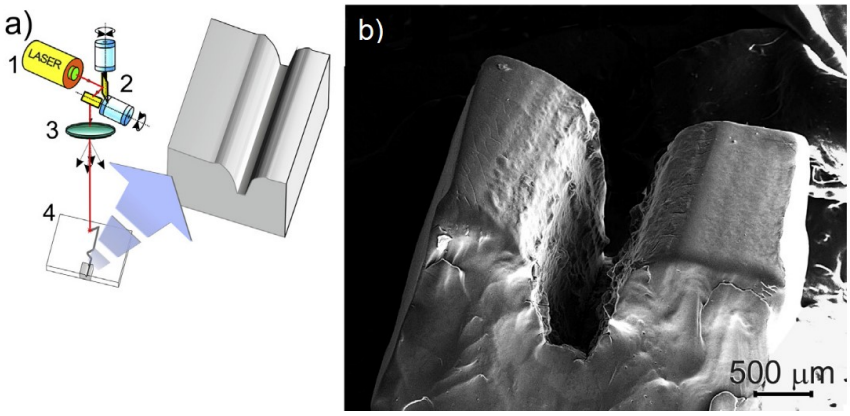

Figura 4.2 - (a) Apparecchiatura per la realizzazione di tracce conduttive: 1) Sorgente laser, 2) specchi, 3) lenti, 4) campione. (b) Immagine SEM delle tracce realizzate sul polimero a seguito del trattamento laser, con la caratteristica forma a V [70].

Infine, è necessario specificare che, affinché il metodo introdotto possa essere idoneo a reali applicazioni industriali, devono essere soddisfatti i seguenti requisiti [72]:

- la resistenza superficiale per unità di lunghezza misurata lungo le tracce deve essere inferiore a 1 kΩ/cm;
- la resistenza misurata fra tracce adiacenti (resistenza inter-traccia) deve essere almeno quattro ordini di grandezza superiore rispetto a quella misurata lungo le tracce stesse (al fine di scongiurare corti circuiti);
- il trattamento laser non deve danneggiare in modo rilevante il substrato.

4.2 Tipologie di laser e parametri di processo

La scelta del tipo di laser da impiegare gioca un ruolo chiave nel raggiungimento delle modifiche superficiali desiderate, senza impattare sulle caratteristiche di bulk del materiale. Attualmente, esistono in commercio varie tipologie di laser, che differiscono in relazione a lunghezza d'onda della radiazione emessa, range di potenza sviluppabile, modalità di funzionamento (continuo, modulato o pulsato), nonché costo ed efficienza. Nella figura di seguito (Figura 4.3) sono riportati i laser più comunemente utilizzati, con le relative lunghezze d'onda di emissione.

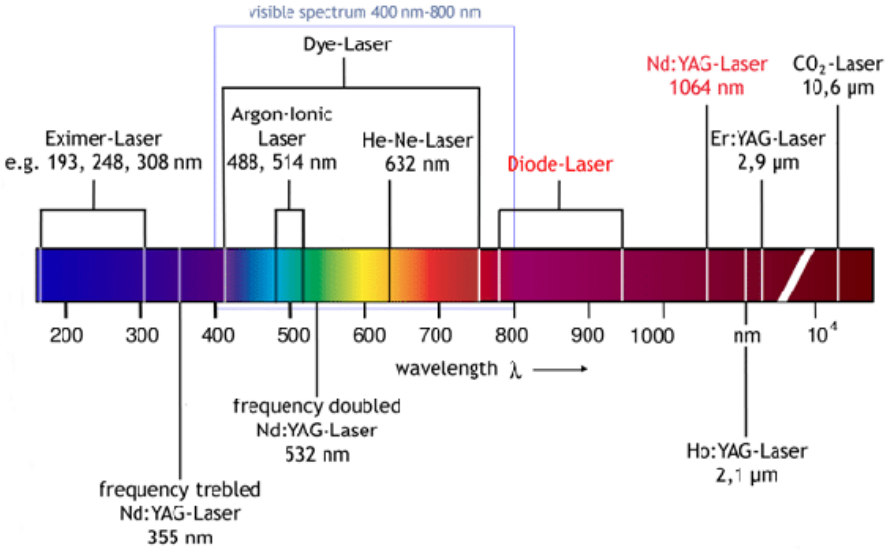

Figura 4.3 - Laser comunemente utilizzati, con le realtive lunghezze d'onda di emissioni caratteristiche [73].

L'ablazione superficiale indotta da irraggiamento con laser può avvenire per effetto termico o per effetto fotochimico, i quali possono manifestarsi separatamente o simultaneamente. Nel caso di ablazione per effetto termico si fa riferimento a laser che operano ad elevata lunghezza d'onda (principalmente nel campo dell'IR), i cui fotoni non hanno energia sufficiente a rompere direttamente i comuni legami che costituiscono i polimeri. In questo caso l'energia assorbita dal materiale induce una certa vibrazione degli atomi di cui è costituito, con conseguente rapido riscaldamento che conduce, in ultima analisi, alla pirolisi (o combustione) locale della matrice polimerica esposta alla radiazione. Invece, nel caso di ablazione per effetto fotochimico si manifesta una rottura dei legami chimici del polimero a causa di fotoni altamente energetici (nel campo degli UV) che innescano una serie di reazioni chimiche nel materiale, come *crosslinking*, *chain scission* e formazione di radicali. I siti reattivi formatisi reagiscono poi con le specie molecolari presenti nell'atmosfera di processo. Esempi di comuni laser che operano secondo il primo meccanismo sono laser a CO_2, a Nd:YAG, a diodo; per il secondo, ci si riferisce principalmente a laser ad eccimeri [73].

Riguardo ai parametri di processo operativi dei laser, i principali da considerare sono:

- Potenza;
- Frequenza;
- Velocità di *scribing*;
- Altezza di *defocus* (distanza tra campione e *focus lens*);
- Numero di ripetizioni che il laser compie sulla medesima traccia.

4.3 Studi sulla realizzazione di tracce conduttive su materiali polimerici

In letteratura è presente un numero limitato di studi sperimentali sull'applicazione pratica della tracciatura laser allo scopo di incrementare localmente la conducibilità in compositi a matrice polimerica.

La prima applicazione è riportata all'interno del brevetto depositato da *Zecchina et al.* [74], che descrive un processo di realizzazione di tracce conduttive e/o piezoelettriche mediante laser applicato a substrati polimerici rinforzati con nanotubi di carbonio. Secondo tale metodo è possibile utilizzare una qualsiasi sorgente laser azionata in modo continuo, modulato o pulsato (purché con interazione prevalentemente termica), che abbia lunghezza d'onda tale da interagire con la matrice polimerica e/o con gli additivi aggiunti come promotori della carbonizzazione. Adatte a tale scopo sono sorgenti con emissione nel lontano IR, le quali interagiscono direttamente con il polimero pirolizzandolo, e nel vicino IR o nel visibile, che non interagiscono direttamente con la matrice polimerica ma con i nanotubi, che riscaldandosi cedono calore al polimero e ne inducono la pirolosi. Ci si riferisce, quindi, all'impiego di laser a Nd:YAG, a CO_2 o a diodo.
Inoltre, la matrice polimerica deve essere, preferibilmente, termoplastica e deve produrre un quantitativo limitato di residuo carbonioso. Di conseguenza, sono preferiti polimeri o copolimeri poliolefinici e polimeri acrilici.

Riguardo ai parametri da utilizzare, vengono fornite le seguenti linee guida:

- Potenza applicata: minore di 15 MW/cm^2 e compresa tra 5 e 10 MW/cm^2 in caso di funzionamento, rispettivamente, pulsato e continuo;
- Velocità di *scribing*: compresa tra 5 mm/s e 20 m/s, proporzionalmente alla potenza utilizzata;
- Numero di passaggi: la traccia può essere realizzata con un solo passaggio o più passaggi sovrapposti che utilizzino uno *spot-size* pari alla larghezza della traccia, oppure con più passaggi adiacenti se si vuole generare una traccia di larghezza maggiore rispetto alla *spot-size* del laser.
- Atmosfera di processo: a pressione atmosferica, in presenza di aria o di un flusso di gas inerte diretto sulla zona di interazione, in modo da limitare la presenza di ossigeno che potrebbe favorire la combustione del substrato polimerico.

Lo studio pubblicato da *Caradonna et al.* [69], ha analizzato il processo di *laser wiriting* su un composito PC-ABS/MWCNTs effettuato con laser a CO_2, avente potenza massima pari a 100W e operante in atmosfera di azoto. Mediante approccio cosiddetto "*Design of Experimet*" (DoE) sono stati studiati i principali parametri operativi del laser che influenzano la conducibilità elettrica superficiale delle tracce. Dallo studio emerge che la velocità di *scribing*, la potenza applicata e le loro combinazioni influenzano in maniera significativa le proprietà elettriche del componente sottoposto a tracciatura laser, mentre risulta avere un impatto limitato il numero di passaggi del laser stesso. L'altezza di *defocus* e la frequenza non sembrano invece avere un ruolo attivo nella determinazione delle proprietà finali. Quanto appena riportato è riassunto in Figura 4.4.

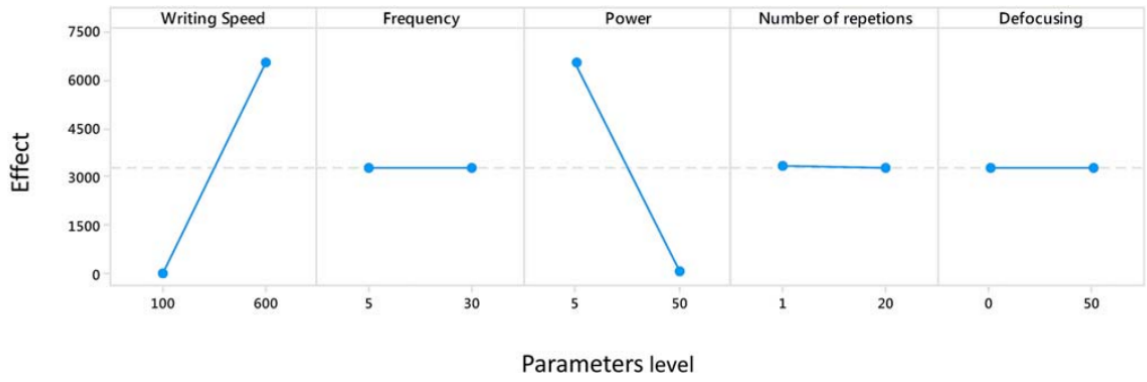

Figura 4.4 - Effetto dei principali parametri laser sulla resistività elettrica locale [69].

Inoltre, i migliori risultati sono stati ottenuti adottando i seguenti parametri: velocità = 100 mm/s, potenza = 5% (ovvero 5W), numero di passaggi = 20. Ciò significa che i trattamenti eseguiti a bassa velocità di scrittura e a bassa potenza con alto numero di ripetizioni sono quelli che permettono il raggiungimento di elevata conducibilità (resistenza superficiale per unità di lunghezza minore di 1 kΩ/cm), associata ad un danneggiamento minore del substrato.

Successivamente, un ulteriore studio condotto da *Caradonna et al.* [1], ha permesso di determinare i parametri ottimali per il raggiungimento di un'elevata conducibilità nel caso di diversi polimeri termoplastici (HDPE, PP, ABS, PC-ABS), rinforzati con differenti fillers carboniosi. Il laser utilizzato è a CO_2, con potenza massima pari a 100W, operante in atmosfera di azoto. Nella seguente tabella (Tabella 4.1) sono riportati i valori dei parametri ottimali individuati per ciascun composito oggetto di studio.

Tabella 4.1 - Valori di resistenza superficiale per unità di lunghezza misurati in corrispondenza delle tracce, con i relativi parametri ottimali individuati. P = potenza, S = velocità di scribing, N = numero di passaggi, F = frequenza, D = altezza di defocus [1].

Matrice	*Fillers introdotti*	*Parametri ottimali individuati*	*Resistenza superficiale per unità di lunghezza*
HDPE	6 wt.% MWCNTs	P = 10%, S = 100 mm/s, N = 25, F = 15 kHz, D = 50 mm	1.28 kΩ/cm
	4 wt.% MWCNTs		19.7 kΩ/cm
	4 wt.% MWCNTs + 4 wt.% GNPs		46 kΩ/cm
	4 wt.% MWCNTs + 4 wt.% grafite		7.01 kΩ/cm
PP	30 wt.% biochar	P = 15%, S = 50 mm/s, N = 7, F = 5 kHz, D = 30 mm	4 MΩ/cm
	2 wt.% MWCNTs	P = 20%, S = 50 mm/s, N = 25, F = 10 kHz, D = 200 mm	0.9 kΩ/cm
	1 wt.% MWCNTs	P = 20%, S = 200 mm/s, N = 25, F = 15 kHz, D = 100 mm	12.3 kΩ/cm
	5 wt.% GNPs	P = 20%, S = 200 mm/s, N = 25, F = 15 kHz, D = 100 mm	5 kΩ/cm
ABS	5 wt.% GNPs	P = 20%, S = 200 mm/s, N = 25, F = 15 kHz, D = 100 mm	5 kΩ/cm
PC-ABS	1.0 wt.% MWCNTs	P = 5%, S = 300 mm/s, N = 30, F = 30 kHz, D = 0 mm	3.96 kΩ/cm
	0.75 wt.% MWCNTs	P = 5%, S = 100 mm/s, N = 20, F = 5 kHz, D = 0 mm	0.41 kΩ/cm
	0.5 wt.% MWCNTs	P = 10%, S = 100 mm/s, N = 20, F = 30 kHz, D = 0 mm	0.02 kΩ/cm

Anche *Cesano et al. (2013)* [70] hanno ottenuto una sostanziale riduzione dei valori di resistenza superficiale dopo trattamento con laser a CO_2 su compositi di HDPE caricati con MWCNTs a diverse concentrazioni (0.5-5 wt.%). La combinazione migliore dei parametri individuata presenta potenza pari a 32 W e velocità di scribing di 9 mm/s in atmosfera di azoto (30 L/min). Nella seguente figura (Figura 4.5) è inoltre riportata la riduzione di resistività rilevata sperimentalmente dopo il trattamento laser all'aumentare della percentuale di CNTs introdotti:

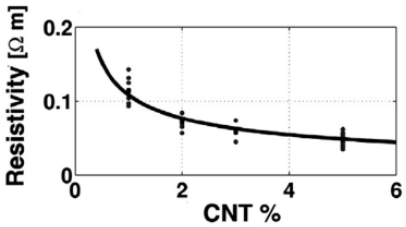

Figura 4.5 – Riduzione di resistività rilevata sperimentalmente dopo il trattamento laser all'aumentare della percentuale di CNTs introdotti [70].

In aggiunta, di recente, *Cesano et al. (2021)* [2] hanno studiato l'effetto dell'ablazione laser su compositi PP/MWCNTs. Anche in questo caso il laser usato è a CO_2, con potenza massima di 60 W. Le migliori proprietà elettriche sono state rilevate utilizzando 20-40 passaggi, potenza pari a $2 \cdot 10^4$ W/cm^2, frequenza pari a 15 kHz e velocità di 200 mm/s. Si riportano di seguito i risultati ottenuti (Figura 4.6).

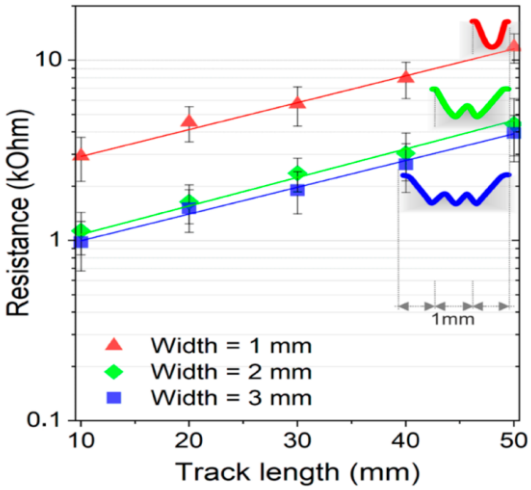

Figura 4.6 - Resistenza elettrica di tracce conduttive con differenti larghezze (1, 2 e 3 mm) e lunghezze (10, 20, 30, 40 e 50 mm), ottenute su compositi PP/MWCNTs (1.5 wt.%).

Infine, viene riportato uno studio condotto da *Lupone et al. (2020)* [72] in cui per la prima volta è stato implementato il processo di *laser scribing* utilizzando fibre di carbonio come filler conduttivo, nel caso specifico su una matrice poliammidica. I risultati sono stati molto promettenti, in quanto sono stati ottenuti valori di resistenza superficiale per unita di lunghezza molto contenuti, fino a 0.008 kΩ/cm. Nella seguente figura sono riassunti i risultati conseguiti (Figura 4.7).

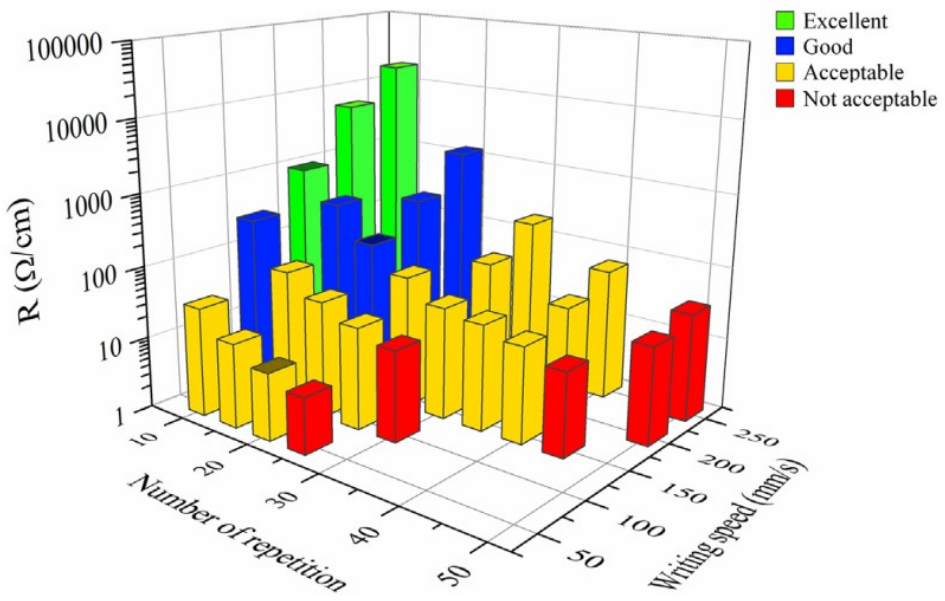

Figura 4.7 - Resistività elettrica superficiale per unità di lunghezza delle tracce conduttive ottenute, in funzione della velocità di scribing, numero di ripetizioni e finitura superficiale. Le colonne con il lato superiore scuro indicano i migliori parametri ottenuti per ciascuna categoria di finitura superficiale [72].

5. Studio sperimentale

5.1 Materiali utilizzati

Lo studio sperimentale è stato effettuato utilizzando due diverse tipologie di matrici in polipropilene commercialmente disponibili, ciascuna delle quali analizzata con e senza l'aggiunta di fillers carboniosi.
La scelta di utilizzare il polipropilene come matrice trae origine dalla sua grande versatilità ed economicità, nonché dalle sue caratteristiche fisico-meccaniche. Infatti, a dispetto del costo ridotto di tale materiale (circa 1,2 €/kg), esso fornisce proprietà meccaniche soddisfacenti, quali discreta resistenza a trazione (25–40 MPa) e modulo di Young (1300–1800 MPa), elevata tenacità (allungamento a rottura > 50%) e resistenza agli urti e all'abrasione [17]. Per di più, si tratta di un materiale non tossico (biologicamente inerte), caratterizzato da un'eccellente resistenza agli agenti chimici e da un basso assorbimento d'acqua e umidità. Inoltre, le proprietà del polipropilene possono essere variate facilmente, agendo, ad esempio, sulla tatticità o sulla distribuzione dei pesi molecolari, nonché realizzando dei copolimeri, come nel caso dei copolimeri propilene-etilene [17].
Tali caratteristiche, in combinazione con una bassa densità, pari a circa 0,9 g/cm^3, rendono il polipropilene particolarmente allettante e indicato per un suo possibile impiego nel mercato dell'*additive manufacturing*.

Un ulteriore aspetto interessante riguarda, infine, la riciclabilità del polipropilene. Infatti, una delle criticità associate alla stampa FDM riguarda il processo di ottimizzazione dei parametri, che, inevitabilmente, conduce ad uno spreco più o meno importante di materiale, fino al raggiungimento delle migliori condizioni di stampa. Una soluzione pratica a questo problema sarebbe riciclare e riutilizzare il materiale di scarto, triturandolo e estrudendolo nuovamente in forma di filamento, pronto per ulteriori cicli di stampa FDM. In questo modo, oltre ai vantaggi tipici della manifattura additiva in termini di sostenibilità rispetto alle tecniche convenzionali, questa strategia potrebbe portare a ulteriori riduzioni dei costi, risparmi energetici e ridotte emissioni di anidride carbonica. Sorprendentemente, il PP risulta considerevolmente più stabile in termini termo-meccanici rispetto a tutti gli altri polimeri tipicamente utilizzati per la stampa FDM, come osservabile in Figura 5.1 [75].

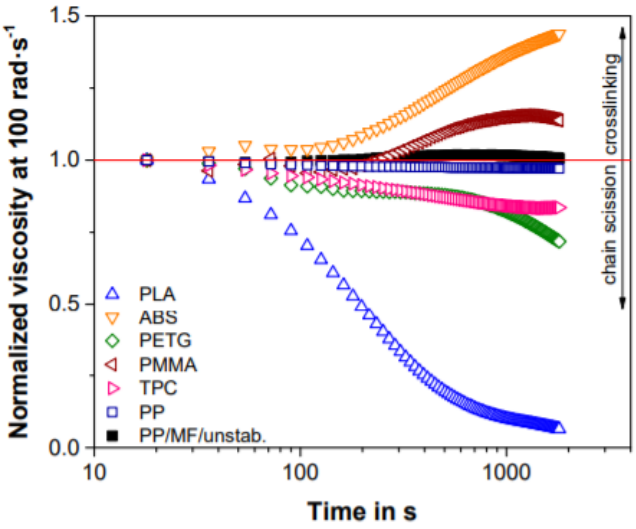

Figura 5.1 - Misure reologiche effettuate su filamenti per stampa FDM di diversi materiali commercialmente disponibili. La linea rossa indica la stabilità termica ideale: risultati al di sopra di essa indicano l'insorgenza di crosslinking nel polimero, mentre risultati al di sotto sono indice di degradazione [76].

Relativamente allo studio sperimentale oggetto del presente lavoro di tesi, è stato impiegato nello specifico, Polipropilene *Hostacom CR 1171 G1 G14008* prodotto da *Lyondell Basell*, successivamente addizionato con 2.25 wt.% di MWCNTs *NC7000*™ prodotti mediante Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD) da *Nanocyl* (*aspect ratio* pari a 157), e Polipropilene *P-Lene 4* prodotto da *TreeD Filaments*, venduto dalla medesima azienda anche nella versione rinforzata con CFs, con nome commerciale *P-Lene Carbon*.
Nella seguente tabella (Tabella 5.1), vengono riassunti i materiali oggetto di studio, con le relative caratteristiche presenti nelle rispettive schede tecniche. Per questioni di praticità e chiarezza espositiva, si riporta anche l'etichetta che verrà utilizzata per denotare i diversi materiali nel presente lavoro di tesi.

Tabella 5.1 - Caratteristiche dei materiali oggetto di studio..

Nome	***Etichetta***	***Fase di rinforzo***	***Forma***	***Densità [g/cm³]***	***Resistenza a trazione [MPa]***	***Modulo a flessione [MPa]***	***Vicat Softening Temperature [°C]***
Hostacom CR 1171 G1 G14008	PP1	Non presente	Pellets	0.99	21	1800	54
Hostacom CR 1171 G1 G14008 + CNT	PP1/MWCNTs	2.25 wt.% MWCNTs		/	/	/	/
P-Lene 4	PP2	Non presente	Filamento con Ø = 1.75 mm	0.9	n. d.[7]	n. d.	107
P-Lene Carbon	PP2/CFs	CFs		1	54	7000	80

[7] Dato non dichiarato dal produttore.

Inoltre, tutti i materiali appena descritti presentano una colorazione nera. Di conseguenza, ad eccezione del composito PP2/CFs, il cui colore potrebbe essere dovuto alla presenza delle fibre di carbonio, si suppone sempre la presenza di carbon black aggiunto come pigmento.

5.2 Caratterizzazione termica

5.2.1 Analisi mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC)

Le analisi calorimetriche sono state effettuate mediante lo strumento *Perkin Elmer Pyris 1 DSC*, interfacciato con software di analisi ed elaborazione *Pyris Manager*, di seguito riportato in Figura 5.2. La calibrazione dello strumento è stata eseguita mediante standards di indio e zinco.

Figura 5.2 - Strumento Perkin-Elmer Pyris 1 DSC.

Prima delle analisi, ciascun campione è stato pesato e la massa rilevata è stata inserita in input al software, così da normalizzare la misura. Ogni campione è stato quindi alloggiato in un crogiolo di alluminio, avendo l'accortezza di effettuare preventivamente un'analisi con crogiolo vuoto, in modo da poter poi sottrarre la curva risultante (linea di base) alla curva ottenuta analizzando il campione.

Le prove sono state svolte in flusso di azoto (30 mL/min), seguendo i seguenti step:

1) Mantenimento in isoterma a 25°C per 1 min, al fine di stabilizzare il flusso termico prima dell'inizio dell'analisi vera e propria;
2) Primo riscaldamento da 25°C a 300°C con velocità di 10°C/min;
3) Raffreddamento da 300°C a 25°C con velocità di 10°C/min;
4) Secondo riscaldamento da 25°C a 300°C con velocità di 10°C/min.

La necessità di effettuare un doppio ciclo termico nasce dalla scelta di cancellare la storia termica del campione analizzato, in modo da poter poi rilevare le effettive proprietà termiche del materiale in condizioni di equilibrio durante il secondo riscaldamento.

5.2.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

Le analisi termogravimetriche sono state condotte con lo strumento *Mettler Toledo TGA/SDTA851*, interfacciato con software *METTLER Star*, di seguito riportato in Figura 5.3.

Figura 5.3 - Strumento Mettler Toledo TGA/SDTA851.

Ciascun materiale è stato analizzato nella sua forma originale, svolgendo la prova sia in atmosfera inerte (flusso di argon; 50 mL/min) che ossidante (flusso d'aria; 50 mL/min), settando una rampa di riscaldamento da 25°C a 900°C con velocità crescente di 10°C/min. I campioni sono stati inseriti in crogioli di allumina con capacità di 150 µL.
Inoltre, prima di procedere con ciascuna analisi è stata effettuata una prova con i medesimi parametri mantenendo il crogiolo vuoto, al fine di sottrarre in fase di elaborazione dei dati l'eventuale rumore di fondo. Infine, è stata effettuata la normalizzazione rispetto alla massa iniziale dei singoli campioni, in modo da ottenere dei risultati indipendenti da quest'ultima, ed è stata calcolata anche la derivata prima della variazione di massa rispetto alla temperatura delle curve di output.

5.3 Caratterizzazione composizionale

5.3.1 Diffrazione di raggi-X (XRD)

La diffrazione di raggi-X è stata condotta utilizzando il diffrattometro Malvern Panalytical X'PERT PRO PW3040/60 con radiazione Cu Kα a 40 kV e 40 mA. Il programma d'analisi utilizzato prevede la variazione dell'angolo di diffrazione 2θ da 5° a 50° con step size di 0,013°.

5.3.2 Spettroscopia infrarossa (FTIR)

L'analisi spettroscopica è stata eseguita mediante spettroscopio *Perkin-Elmer FT-IR Frontier* (Figura 5.4).
E' stato esaminato lo spettro in trasmissione relativo ai vari campioni utilizzando radiazione infrarossa da 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}, con una risoluzione di 1 cm^{-1}.

Figura 5.4 - Strumento Perkin-Elmer FT-IR Frontier.

5.4 Produzione dei filamenti per la stampa FDM

La produzione dei filamenti in PP1 e PP1/MWCNTs è stata effettuata mediante estrusore monovite *3devo Next 1.0 Advanced* (Figura 5.5), seguendo un lungo processo *trial and error*, al fine di ottenere le condizioni di processo che potessero condurre a filamenti con un diametro costante pari a 1.75±5 mm, necessario alla stampa. E' infatti importante sottolineare come discostandosi da tale valore si rischierebbe ostruzione o estrusione intermittente del filamento.

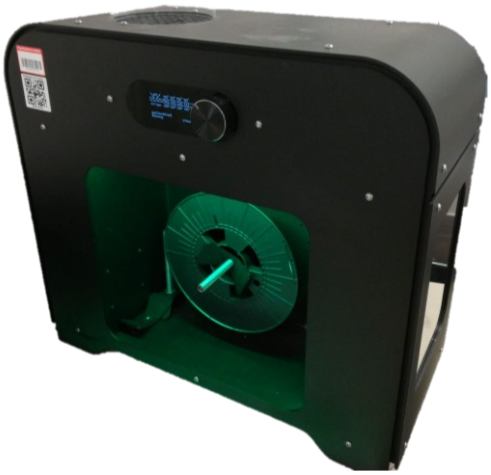

Figura 5.5 - Estrusore monovite 3devo Next 1.0 Advanced.

Le condizioni ottimali rintracciate sono riportate nella seguente tabella (Tabella 5.2).

Tabella 5.2 - Condizioni ottimali individuate per la realizzazione dei filamenti.

Materiale	*Temperatura delle zone nel cilindro di estrusione (Barrel zones temperatures) [°C]*				*Velocità di rotazione della vite (screw speed) [rpm]*	*Velocità dei rulli di tiraggio (puller speed) [mm/min]*	*Velocità della ventola (fan speed) [%]*
	T_1	T_2	T_3	T_4			
PP1	190	195	200	205	4.8	1585	40
PP1/MWCNTs	190	195	200	205	4.8	1585	37

Di seguito viene riportata una delle immagini relative alle bobine di materiale ottenute (Figura 5.6).

Figura 5.6 - Bobina di PP1 ottenuta per estrusione dei pellets.

5.5 Stampaggio con tecnologia FDM

Ai fini della stampa tramite tecnologia FDM è stata utilizzata una stampante *Roboze One*, riportata in Figura 5.7.

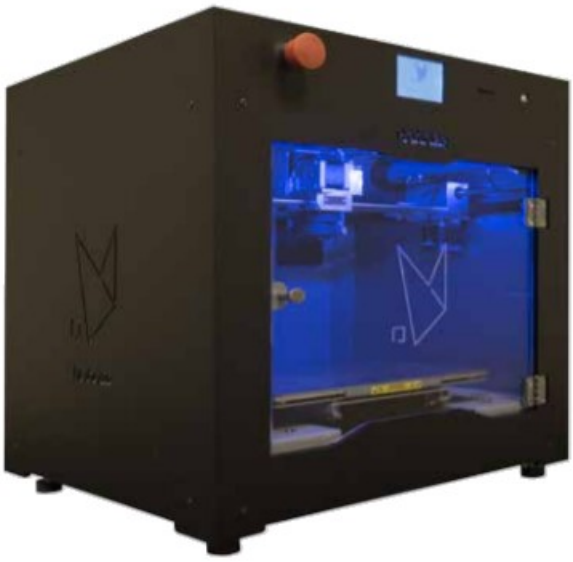

Figura 5.7 - Stampante FDM Roboze One (Roboze).

Si tratta di una macchina prodotta e commercializzata dall'azienda italiana *Roboze*, dotata di singolo estrusore, a camera aperta, con risoluzione massima dichiarata lungo gli assi X, Y e Z pari a 25 µm e dimensioni dello spazio utile alla stampa pari a 280 x 220 x 200 mm (XYZ). La stampante dispone, inoltre, di un piano di stampa riscaldabile fino alla temperatura di 100°C. La temperatura massima raggiungibile dall'estrusore è invece di pari a 300°C. Quest'ultimo deve essere scelto in modo specifico a seconda del materiale oggetto di stampa, al fine di evitare che l'estrusore possa essere

danneggiato nel caso di realizzazione di manufatti in materiali rinforzati con filler abrasivi. Nel caso in esame, il problema si pone principalmente nel caso del polipropilene rinforzato con fibre di carbonio (PP2/CFs). Dunque, al fine di utilizzare le stesse condizioni strumentali e poter effettuare confronti più ponderati, si è scelto di utilizzare per tutti i materiali oggetto di studio un estrusore con ugello in acciaio inox da 0.6 mm di diametro (Figura 5.8), più resistente all'abrasione rispetto ai comuni estrusori realizzati in ottone.

Figura 5.8 - Estrusore in acciaio inox da 0.6 mm di diametro per stampante FDM.

Ogni qualvolta venga sostituito l'estrusore o il piano di stampa, è necessario effettuare il livellamento di quest'ultimo, affinché si mantenga una distanza costante tra l'ugello d'estrusione e ogni punto del piano di stampa. Tale distanza di offset non deve essere troppo elevata, al fine di evitare che il filamento non aderisca bene alla piano di deposizione e venga "trasportato" dal movimento dell'estrusore, ma nemmeno troppo ridotta, per fare in modo che il layer depositato non venga "schiacciato" dall'ugello eccessivamente vicino. Inoltre, una distanza maggiore concede al filamento un maggior tempo di raffreddamento, e, di conseguenza, determina minore adesione. Nel caso in esame, in linea di massima, si è evidenziato che i materiali caricati richiedono una distanza più elevata rispetto ai polimeri tal quali.

Dopo aver discretizzato il modello CAD dell'oggetto da realizzare, ottenendo quindi un file con formato STL, si è proceduto allo sclicing e al settaggio di tutti i parametri di processo, che nel caso specifico sono stati effettuati con il software *Simplify 3D*. Mediante quest'ultimo, si ottiene come output il file G-code, contenente tutte le istruzioni necessarie alla macchina ai fini della stampa.

Inoltre, come consigliato dal produttore, si è provveduto preriscaldare il filamento di PP2/CF a 80°C per circa 2 ore all'interno del print-dry adiacente alla stampante FDM e a mantenerlo all'interno di quest'ultimo per l'intera durata del processo di stampa.

Sono stati realizzati diversi provini, utili alla successiva caratterizzazione meccanica ed elettrica, alla misura della densità e della porosità, nonché alla funzionalizzazione mediante *laser writing* (in quest'ultimo caso, esclusivamente per i compositi PP1/MWCNTs e PP2/CFs). Nella seguente tabella vengono indicate forma e dimensioni dei provini realizzati (Tabella 5.3), designandoli in modo da poterli richiamare più facilmente in seguito.

Tabella 5.3 - Forma e dimensioni dei provini realizzati con la stampante FDM ai fini della caratterizzazione.

Designazione	*Forma*	*Dimensioni*	*Utilizzo in fase di caratterizzazione*
Provini A	Provini "a osso di cane"	Provino tipo 1BA, secondo norma ISO 527-2:2012	Test di trazione
Provini B	Provini a sezione rettangolare	30 mm x 20 mm x 2 mm	Misura di densità
			Misura della conducibilità elettrica
Provini C	Provini a sezione rettangolare	60 mm x 60 mm x 3 mm	Realizzazione di tracce laser

L'individuazione dei parametri ottimali di stampa è stata ottenuta mediante un lungo processo *trial and error*, che si è rivelato particolarmente complesso a causa della tendenza del polipropilene a non aderire al piano di deposizione, dovuta alla propria forte propensione a ritiro e *warping*. Infatti, risulta difficile l'adesione su piani di deposizione realizzati con materiali standard (tipicamente materiali metallici, blue tape o vetro). D'altro canto, bisogna anche prestare attenzione a non attuare strategie atte ad incrementare eccessivamente l'adesione tra il primo layer ed il piano di deposizione, al fine di scongiurare la saldatura tra questi ultimi; qualora ciò si verificasse, infatti, non sarebbe possibile separare l'oggetto realizzato, se non provocandone il danneggiamento o, quantomeno, la delaminazione del primo strato dai successivi [77][78].

La scelta effettuata nel presente lavoro sperimentale è ricaduta sull'utilizzo di un piano di deposizione realizzato in polipropilene, che quantomeno, assicura l'affinità chimica tra le parti e ha permesso l'ottenimento di buoni risultati in merito alla stampabilià del materiale.
E', inoltre, presente in letteratura uno studio che indica come possibile alternativa l'utilizzo di piani di deposizione in UHMWPE [78]; tale soluzione potrà essere oggetto di ulteriori ricerche future.

Mediante l'osservazione sperimentale e l'esame della letteratura sono stati individuati, altresì, i parametri su cui si può agire al fine di regolare il livello di adesione tra il primo layer e il piano di deposizione. Di seguito si riporta una tabella riepilogativa (Tabella 5.4), in cui accanto a ciascun parametro viene indicato l'effetto che un suo aumento detemermina sull'adesione.

Tabella 5.4 - Parametri su cui si può agire al fine di regolare il livello di adesione tra il primo strato stampato e il piano di deposizione.

Parametro (primo layer)	*Effetto sull'adesione [diminuzione/aumento]*	*Valori consigliati in letteratura per il polipropilene*
Aumento spessore	Diminuzione	Riduzione del 50% rispetto allo spessore degli strati successivi[8] [78]
Aumento velocità di deposizione	Diminuzione	8 mm/s [64]
Aumento larghezza filamento depositato	Aumento	Nessuna indicazione
Aumento velocità ventola di raffreddamento	Diminuzione	Nessuna indicazione
Aumento distanza offset livellamento[9]	Diminuzione	Nessuna indicazione

[8] Utilizzando un piano di deposizione in polipropilene.
[9] Si fa riferimento alla distanza che intercorre, prima dell'inizio della stampa, tra piano di deposizione e ugello.

Inoltre, dallo studio è stato evidenziato che una variazione di forma e dimensioni dei campioni stampati, può determinare, in alcuni casi, la necessità di variare i parametri utilizzati. In particolare, generalmente, all'aumentare della superficie a contatto con il piano di deposizione, diminuisce, in modo più o meno marcato, l'adesione rispetto a quest'ultimo, con conseguente possibile imbarcamento del campione e distacco dal piano durante il processo di stampa.

Nella seguente tabella (Tabella 5.5) sono riportati i parametri di stampa ottimali individuati per ciascun materiale, relativi ai provini A, B e C.

Tabella 5.5 - Parametri di stampa ottimali individuati per ciascun materiale, relativi ai provini A, B e C.

	Materiale e tipo di provino									
Parametro	***PP1***		***PP1/MWCNTs***			***PP2***		***PP2/CFs***		
	A	***B***	***A***	***B***	***C***	***A***	***B***	***A***	***B***	***C***
Densità di riempimento [%]	100		100			100		100		
Spessore layers [mm]	0.2		0.2			0.2		0.2		
	1° strato: 150%		1° strato: 200%	1° strato: 50%	1° strato: 180%	1° strato: 200%		1° strato: 200%		
Larghezza filamento depositato [mm]	0.72		0.72			0.72		0.72		
	1° strato: 100%		1° strato: 50%	1° strato: 200%	1° strato: 60%	1° strato: 50%		1° strato: 80%		
Velocità di stampa [mm/s]	40		40			50		20	15	
	1° strato: 30%		1° strato: 50%	1° strato: 15%	1° strato: 50%	1° strato: 50%		1° strato: 40%		
Temperatura piatto di deposizione [°C]	60		60			60		60		
Temperatura ugello d'estrusione [°C]	250		240			240		280		
Velocità ventola di raffreddamento [%]	0		0	0		60		0		
	1° strato: 70		1° strato: 80	1° strato: 0		1° strato: 50		1° strato: 60		
Offset livellamento [µm]	300		300	150	300	100		200		

E' possibile notare, dal confronto della Tabella 5.5 con la Tabella 5.4, che, nel caso dello spessore del primo layer, non si è riscontrata generalmente corrispondenza tra i valori consigliati e quelli ottimali individuati mediante lo studio sperimentale. Piuttosto, si è reso necessario in quasi tutti i casi aumentare lo spessore del primo layer al fine di evitare l'irremovibilità del pezzo. Inoltre, riguardo alla variazione della larghezza del filamento depositato, alla velocità della ventola di raffreddamento ed alla regolazione della distanza di offset non è stata trovata alcuna indicazione in letteratura.

Ciascun materiale è stato stato stampato con disposizione *flat* e con pattern lineare incrociato ±45°, consistente in una successione di layers con filamento depositato a 45° alternati a layers con filamento depositato a -45°, come riportato in Figura 5.9. La scelta della suddetta architettura non è casuale. E' infatti noto ed intuitivo che il pattern lineare con orientazione a 0° sia quello che permette di ottenere

le migliori prestazioni meccaniche se sollecitato a trazione lungo la medesima direzione. Tuttavia, in applicazioni reali risulta improbabile avere a priori la certezza che il componente stampato sarà sollecitato solo in una determinata direzione. Di conseguenza, si è scelto di adottare il pattern lineare incrociato a ±45°, che risulta essere uno dei più utilizzati in quanto permette di conseguire ottime caratteristiche meccaniche, assicurando un miglior grado di isotropia. [26], [27], [28]

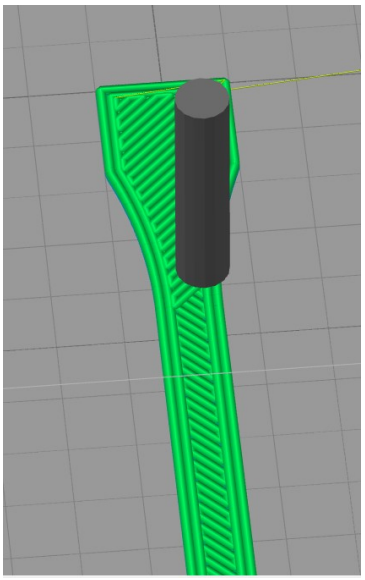

Figura 5.9 - Simulazione di stampa FDM con pattern lineare incrociato a ± 45°, acquisita dal software di slicing Simplify 3D.

5.6 Stampaggio a compressione

Sono stati anche realizzati campioni di PP1/MWCNTs e PP2/CFs utilizzando la pressa a piani caldi per stampaggio a compressione *Collin P200T* (Figura 5.10), al fine di confrontare le proprietà elettriche ottenute con le caratteristiche dei campioni prodotti mediante tecnologia FDM.

Figura 5.10 - Pressa a piani caldi per stampaggio a compressione Collin P200T

I provini sono stati realizzati utilizzando stampi in acciaio di forma rettangolare, seguendo i seguenti step:

1) Preriscaldamento della pressa di 3 min a 220°C;
2) Degasaggio preventivo alla stampa;
3) Pressatura per 3 min mantenendo una pressione tra i piatti della pressa di circa 100 bar;
4) Raffreddamento;
5) Estrazione dei campioni ottenuti.

5.7 Caratterizzazione morfologica e microstrutturale

5.7.1 Osservazione con microscopio ottico

E' stato utilizzato il microscopio ottico *Leica DMI 5000 M* (Figura 5.11), con ingrandimento da 50X a 1000X, al fine di effettuare un'analisi morfologico-strutturale delle sezioni di ciascun filamento impiegato per la stampa FDM e, nel caso del filamento PP2/CFs, per stimare la lunghezza e la disposizione delle fibre di carbonio presenti. Inoltre, è stata anche osservata la microstruttura delle sezioni dei campioni ottenuti mediante stampa FDM.

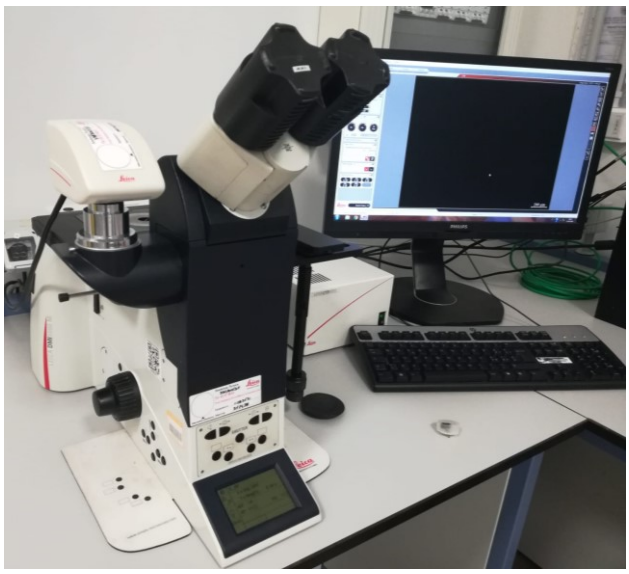

Figura 5.11 - Microscopio ottico Leica DMI 5000 M.

Al fine di permettere l'osservazione delle sezioni dei filamenti e dei campioni ottenuti mediante stampa FDM, si è provveduto ad inglobare i campioni con resina acrilica *Presi KM-U*, inserendoli in stampi elastomerici e versando al loro interno i due componenti della resina (polvere e catalizzatore liquido, con rapporto 2:1). A titolo di esempio viene mostrata l'operazione di inglobamento nel caso dei filamenti (Figura 5.12).

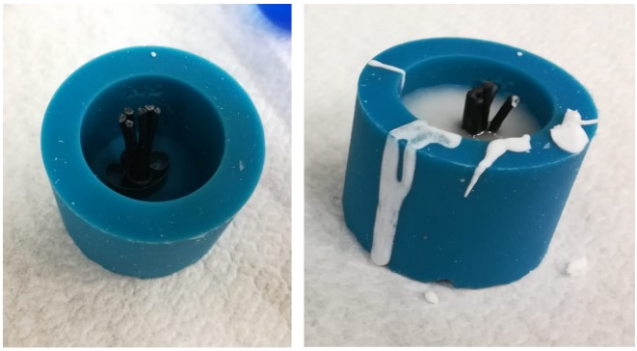

Figura 5.12 - Inglobamento dei filamenti con resina acrilica Presi KM-U. A sinistra viene mostrato il posizionamento del filamento; a destra viene mostrato lo stampo dopo aver versato i componenti della resina.

Dopo aver atteso la solidificazione, è stata effettuata la lucidatura dei campioni con lappatrice *Presi Mecatech 234* (Figura 5.13), utilizzando carte abrasive in SiC a grana crescente (#400, #600, #800, #1200, #2400, #4000) e, infine, mediante lucidatura con sospensione diamantata da 1 µm.

Figura 5.13 - Lappatrice Presi Mecatech 234.

In aggiunta, in alcuni casi, al fine di eliminare residui di sporco adesi sulla superficie dei campioni inglobati, si è reso necessario effettuare un ulteriore trattamento di sonicazione in bagno di alcol etilico per alcuni minuti (Figura 5.14).

Figura 5.14 - Sistema di sonicazione utilizzato per rimuovere residui sui campioni inglobati..

Per quanto riguardo l'analisi delle fibre di carbonio, queste sono state isolate dalla matrice sottoponendo il PP2/CFs a pirolisi in argon fino ad una temperatura di 800°C in forno *Tersid Elite Thermal System Limited BSF 11/22* (Figura 5.15). Le fibre così ottenute sono state quindi depositate su vetrini ed osservate al microscopio ottico.

Figura 5.15 - Forno Tersid Elite Thermal System Limited BSF 11/22.

5.7.2 Osservazione con microscopio elettronico a scansione (SEM)

Le superfici di frattura dei campioni stampati mediante FDM sono state osservate con microscopio elettronico a scansione (SEM) *ThermoFisher Phenom ProX*, riportato in Figura 5.16.

Figura 5.16 - SEM ThermoFisher Phenom ProX.

Per consentire l'osservazione dei campioni polimerici, si è resa necessaria la loro metallizzazione, al fine di renderli conduttivi.

5.7.3 Osservazione con stereomicroscopio

L'osservazione delle tracce ottenute a seguito della funzionalizzazione con laser è stata eseguita mediante stereomicroscopio *Leica EZ4W*, con ingrandimento da 80X a 350X, riportato in Figura 5.17.

Figura 5.17 - Stereomicroscopio Leica EZ4W.

5.7.4 Misura della densità

E' stata verificata la densità apparente[10] dei filamenti e dei provini stampati mediante FDM facendo uso del picnometro a gas automatico *Anton Paar Ultrapyc 5000*, riportato in Figura 5.18. Le misure sono state effettuate ad una temperatura di 20°C, utilizzando elio ad una pressione di 1.4 bar.

Figura 5.18 - Picnometro Anton Paar Ultrapyc 5000.

[10] Per densità apparente si intende la densità dell'oggetto calcolata escludendo il volume occupato dalle porosità aperte.

5.8 Caratterizzazione elettrica

La caratterizzazione elettrica è stata effettuata per mezzo di un multimetro digitale *Siglent SDM3065X* (Figura 5.19), misurando la resistenza elettrica superficiale con metodo a due punti e ricavando da questa la resistività del materiale.

Figura 5.19 - Multimetro digitale Siglent SDM3065X.

Le misure sono state condotte per i compositi PP1/MWCNTs e PP2/CFs su filamenti, provini stampati a compressione e provini stampati con FDM, nonché sulle tracce realizzate con fascio laser, al fine di ottenere informazioni sull'eventuale variazione di resistenza elettrica al variare delle condizioni di processo subite dai vari materiali.

Al fine di stabilizzare il segnale e ridurre il rumore di fondo, è stato depositato sui campioni un sottile strato di vernice conduttiva in argento in corrispondenza dei punti di posizionamento dei puntali del multimetro.

5.9 Caratterizzazione meccanica

La caratterizzazione meccanica è stata realizzata mediante l'effettuazione di test di trazione, riferendosi alla norma ISO 527-2:2012, che è conforme anche nel caso di materiali polimerici rinforzati con fibre corte o altri fillers. La macchina utilizzata per condurre le prove è stata una *MTS Criterion Model 43*, riportata di seguito in Figura 6.28.

Figura 5.20 - Apparato per prove di resistenza a trazione MTS Criterion Model 43.

I provini testati, precedentemente realizzati mediante stampa FDM, sono di tipo 1BA, secondo la normativa sopracitata. A tal proposito, le caratteristiche geometriche e dimensionali della tipologia di campioni oggetto di analisi sono riportate in Figura 5.21 e in Tabella 5.6.

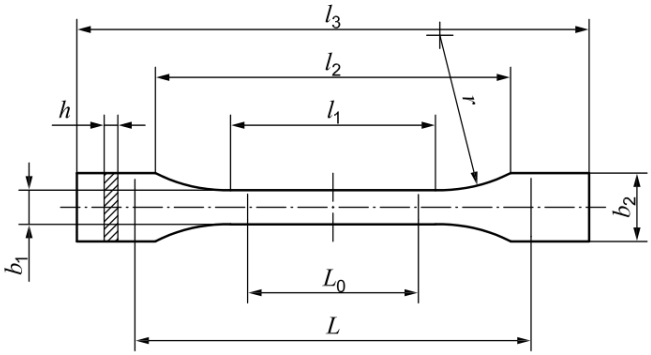

Figura 5.21 - Caratteristiche geometriche dei provini di tipo 1BA (ISO 527-2:2012) utilizzati nelle prove di trazione [79]. *Per le dimensioni quantitative si faccia riferimento alla Tabella 5.6.*

Tabella 5.6 - Caratteristiche dimensionali dei provini di tipo 1BA (ISO 527-2:2012) utilizzati nelle prove di trazione [79]. *Si faccia riferimento alla Figura 5.21.*

Caratteristica geometrica	*Dimensioni [mm]*
Lunghezza totale (l_3)	≥ 75
Lunghezza del tratto utile (l_1)	30.0 ± 0.5
Raggio di curvatura (r)	≥ 30
Distanza minima tra gli afferraggi (l_2)	58 ± 2
Larghezza alle estremità (b_2)	10.0 ± 0.5
Larghezza del tratto utile (b_1)	5.0 ± 0.5
Spessore (h)	≥ 2
Lunghezza dell'estensimetro (L_0)	25.0 ± 0.5

5.10 Funzionalizzazione laser

Il trattamento di funzionalizzazione mediante scrittura laser è stato eseguito tramite l'apparecchiatura laser *LASIT Towermark XL*. Si tratta di un laser a CO_2 che emette radiazioni nel campo IR (lunghezza d'onda pari 10.600 nm) ad una potenza massima di 100 W in regime pulsato.

Le tracce sono state realizzate, esclusivamente su PP1/MWCNTs e PP2/CFs, al variare della potenza, mantenendo costante la velocità di *scribing* (100 mm/s) e al variare della velocità di *scribing*, mantenendo costante la potenza (50%). Si tratta, dunque, di uno studio preliminare volto a verificare l'andamento generale della resistenza elettrica al variare dei parametri di potenza e velocità.

6. Risultati

6.1 Caratterizzazione dei materiali utilizzati

6.1.1 Caratterizzazione termica

Analisi mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC)

L'analisi calorimetrica è volta all'individuazione delle temperature caratteristiche di fusione e di cristallizzazione dei polimeri utilizzati, al fine di avere maggiori certezze sulla loro composizione chimica, dal momento che non sempre i fornitori corredano i loro prodotti con schede tecniche complete e dettagliate.

Nel presente paragrafo, verranno riportate le curve DSC facendo riferimento esclusivamente allo step di raffreddamento e al secondo step di riscaldamento (vedi *Paragrafo 5.2.1*). Non si terrà conto del primo riscaldamento, in questo caso utile solamente a cancellare la storia termica del materiale analizzato.

Di seguito sono riportate le curve DSC relative a PP1 (Figura 6.1), con i valori dei parametri rilevati (Tabella 6.1).

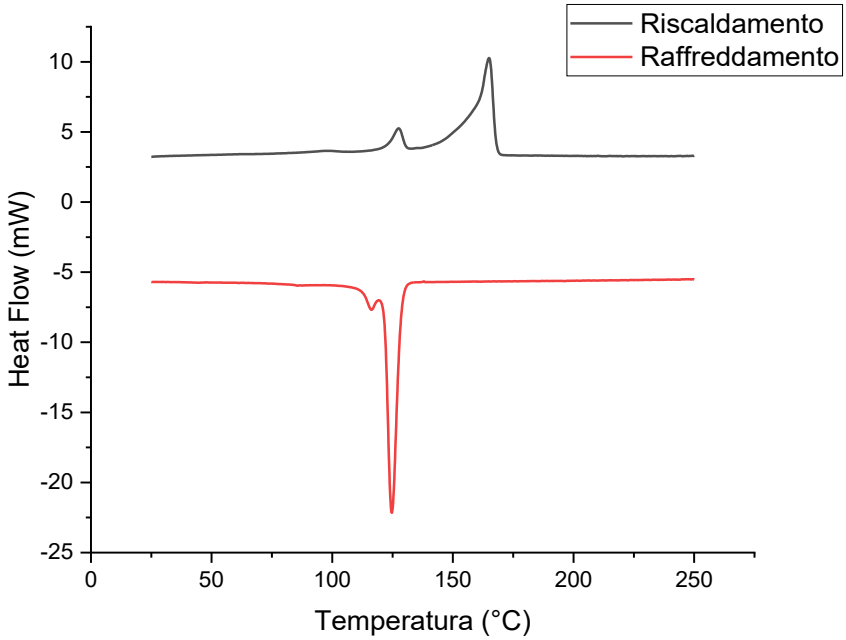

Figura 6.1 - Curve DSC relative a PP1.

Tabella 6.1 - Dati di output relativi all'analisi DSC su PP1.

Materiale	T_m ***[°C]***		ΔH_m ***[J/g]***		T_c ***[°C]***	
PP1	T_{m_1} =127	T_{m_2} = 165	ΔH_{m_1} = 9.6	ΔH_{m_2} = 78.7	T_{c_1} =125	T_{c_2} = 116

Dall'analisi delle due curve, risulta evidente la presenza di due picchi endotermici e di due picchi esotermici distinti, rispettivamente relativi a processi di fusione e di cristallizzazione.
In base alle letteratura, si può ipotizzare che si tratti di un blend PP/HDPE , in quanto le temperature caratteristiche di tali polimeri, nonché la forma e la disposizione dei picchi riportati in letteratura, corrispondono con quelle registrate sperimentalmente nel presente lavoro [80][81][82]. Tale supposizione sarà ulteriormente supportata dall'esito delle analisi FTIR e XRD, descritte nel *Paragrafo 6.1.2*.
Appare plausibile, quindi, che il primo e il secondo picco endotermico siano dovuti, rispettivamente, alla fusione dei cristalli di HDPE e alla fusione dei cristalli di PP. Analogamente, secondo tale ragionamento, è possibile supporre che il primo e il secondo picco esotermico siano dovuti a processi di cristallizzazione, rispettivamente relativi a PP e HDPE.

Nel caso di un blend, il grado di cristallinità può essere calcolato mediante la seguente relazione (Equazione 6.1).

$$\chi_c = \sum_i \frac{\Delta H_{m_i}}{\Delta H_{0_i} \cdot (1 - f)} \cdot 100$$

Equazione 6.1 - Calcolo del grado di cristallinità per un blend costituito da più polimeri [83].

Dove:
- χ_c indica il grado di cristallinità, espresso in termini percentuali;
- ΔH_{m_i} è il rapporto tra l'entalpia di fusione di ciascun polimero presente nel blend e la relativa frazione in peso;
- ΔH_{0_i}è il valore teorico del calore specifico di fusione di ciascun polimero supposto completamente cristallino. Per PP e HDPE tali valori sono pari, rispettivamente, a 205 J/g e 293 J/g [83].
- f è la frazione in peso di carica all'interno della matrice, che, come descritto più tardi, può essere determinata mediante analisi termogravimetrica, risultando pari a circa 12 wt.%.

Tuttavia, non essendo nota la percentuale relativa dei componenti che costituiscono il blend, non risulta possibile il calcolo della cristallinità in modo preciso e, dunque, si possono solo avanzare delle ipotesi. Ad esempio, supponendo che la percentuale di HDPE presente possa variare tra il 20 e il 30%, applicando l'Equazione 6.1 al caso in esame, si otterrebbe un grado di cristallinità complessivo del blend pari a circa il 74%. Tale valore risulta attendibile considerata l'elevata tendenza a cristallizzare da parte di entrambi i polimeri presenti in miscela, verificata anche mediante analisi XRD (*Paragrafo 6.1.2*).

Viene riportato nel seguito il grafico della DSC relativa al composito PP1/MWCNTs (Figura 6.2), con i valori di temperatura ed entalpia misurati (Tabella 6.2).

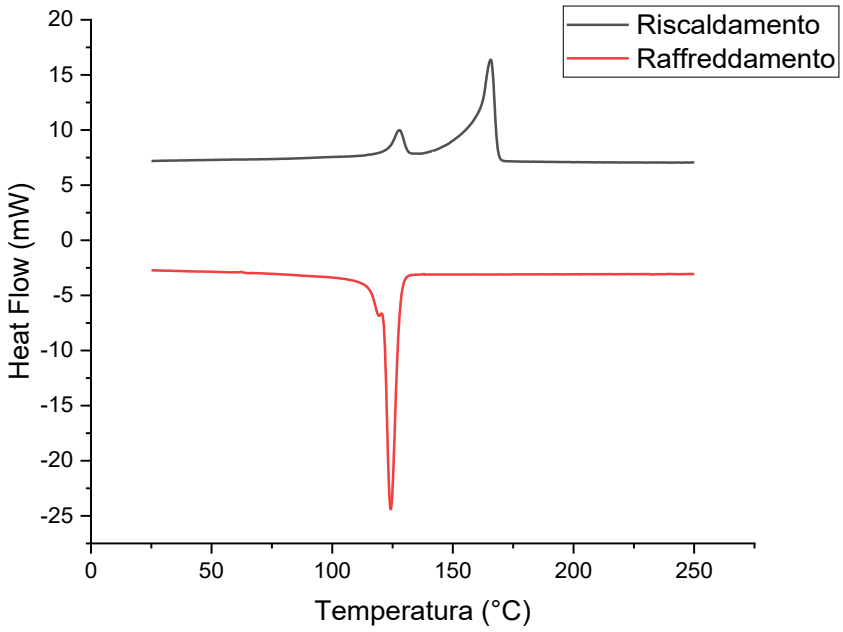

Figura 6.2 - Curve DSC relative a PP1/MWCNTs.

Tabella 6.2 - Dati di output relativi all'analisi DSC su PP1/MWCNTs.

Materiale	T_m ***[°C]***		ΔH_m ***[J/g]***		T_c ***[°C]***	
PP1/MWCNTs	T_{m_1} =128	$T_{m_2} = 166$	$\Delta H_{m_1} = 10$	$\Delta H_{m_2} = 86$	T_{c_1} =124	$T_{c_2} = 119$

I risultati dell'analisi calorimetrica relativa al composito PP1/MWCNTs non evidenziano particolari differenze rispetto al caso dello stesso polimero non caricato (PP1), se non in merito ai valori di ΔH_m, che risultano leggermente più elevati. Ciò può essere facilmente spiegato, in quanto i CNTs possono agire da agenti nucleanti per la matrice di polipropilene, incrementando di conseguenza il grado di cristallinità dei polimeri in miscela [84]. Nello specifico, applicando l'Equazione 6.1 e supponendo, come per il PP1, che la percentuale di HDPE presente possa variare tra il 20 e il 30%, si otterrebbe un grado di cristallinità corrispondente a circa l'82%.

Di seguito vengono riportati gli esiti dell'analisi condotta su PP2 (Figura 6.3).

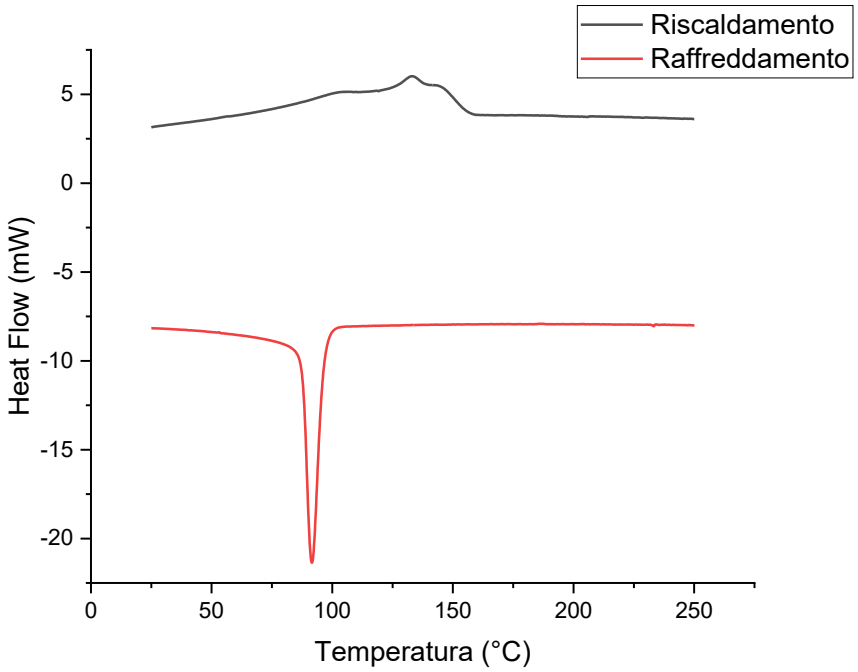

Figura 6.3 - Curve DSC relative a PP2.

La curva DSC mostrata, ottenuta durante il riscaldamento, appare visibilmente composta da picchi multipli, non scomponibili mediante il software a cui si interfaccia l'apparecchio. Di conseguenza, si è reso necessario eseguire una deconvoluzione dei picchi presenti, che nel presente lavoro di tesi è stata effettuata mediante il software *PeakFit* (Figura 6.4).

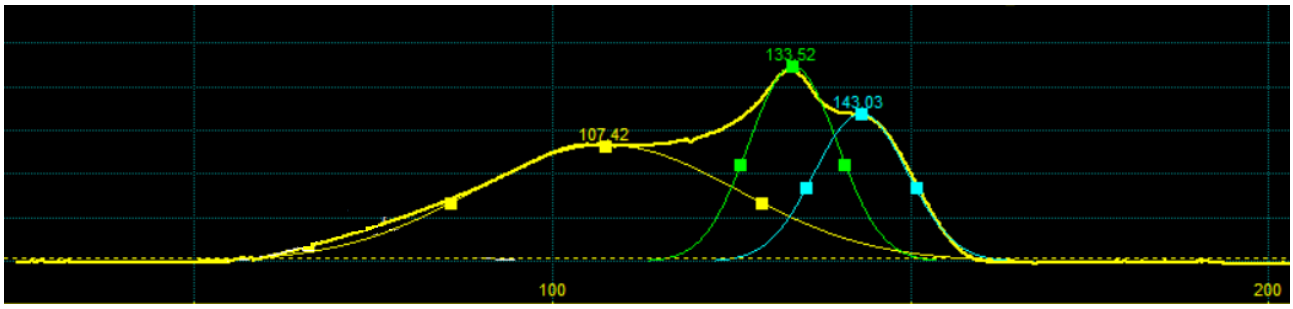

Figura 6.4 - Deconvoluzione dei picchi della DSC relativa a PP2, operata mediante software PeakFit.

Si riportano, quindi, di seguito i dati di output complessivamente ottenuti (Tabella 6.3).

Tabella 6.3 - Dati di output relativi all'analisi DSC su PP2.

Materiale	***T_m [°C]***			***T_c [°C]***
PP2	$T_{m_1} = 107$	$T_{m_2} = 134$	$T_{m_3} = 143$	$T_c = 92$
	ΔH_m [J/g]			
	$\Delta H_{m_1} = 62.1$	$\Delta H_{m_2} = 34.6$	$\Delta H_{m_3} = 27.5$	

La presenza di più picchi endotermici potrebbe far pensare che il materiale sia costituito da un blend di più polimeri. Tuttavia, si rileva un solo picco esotermico, il quale indica chiaramente la presenza di un unico evento di cristallizzazione. Dunque, la spiegazione più plausibile è che si tratti di solo polipropilene, il quale presenta proprio la peculiarità di dar luogo a picchi multipli di fusione.
In letteratura sono presenti numerosi studi in cui si discute sulla causa di questo comportamento, che può essere attribuito alla presenza di diverse forme polimorfiche, eventi di fusione e ricristallizzazione, segregazione, fusioni di diverse porzioni cristalline (es. lamelle radiali e trasversali), ecc. [85][86]. La spiegazione più attendibile sembra essere riconducibile alla transizione dei cristalli α (forma stabile, più comunemente osservata) dalla forma α_1, tipicamente disordinata, alla forma α_2, più regolare. Inoltre, la presenza di tali picchi multipli è stata evidenziata più frequentemente su polipropilene avente peso molecolare medio ridotto e disuniforme [87].
Quest'ultima caratteristica potrebbe tra l'altro spiegare il motivo di temperature di fusione e di cristallizzazione apprezzabilmente inferiori rispetto a quelle tipicamente riportate in letteratura per il polipropilene. Infatti, studi effettuati frazionando tale polimero in modo da modificare la distribuzione del peso molecolare, hanno evidenziato una sostanziale diminuzione delle temperature di fusione e cristallizzazione del polimero nel caso di basso peso molecolare medio ed elevato indice di polidispersione [85].
Di conseguenze, si suppone che il produttore abbia volutamente ricercato tali caratteristiche in modo da ottenere un effetto plasticizzante sul materiale che potesse conferire una maggiore facilità di stampa mediante tecnologia FDM. Infine, non si può nemmeno escludere la presenza di cristalli β.
Ulteriore prova a sostegno di quanto ipotizzato sarà fornita dalle analisi FTIR e XRD descritte nel *Paragrafo 6.1.2*.

Sulla base della possibile interpretazione delle curve DSC, è possibile calcolare la cristallinità del polimero mediante l'Equazione 6.1, che assume la seguente forma semplificata (Equazione 6.2).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta \mathrm{H}_0} \cdot 100$$

Equazione 6.2 - Calcolo del grado di cristallinità per un polimero non rinforzato [83].

Dove:
- χ_c indica il grado di cristallinità, espresso in termini percentuali;
- ΔH_m è l'entalpia di fusione rilevata, data, nel caso specifico, dalla somma delle aree dei picchi endotermici, normalizzata rispetto al peso del campione;
- ΔH_0 è il valore teorico del calore specifico di fusione del polipropilene, pari a 205 J/g [83].

Applicando l'Equazione 6.2 al caso in esame si ottiene una cristallinità pari al 61%.

Infine, si riportano anche i risultati dell'analisi calorimetrica relativa al PP2/CFs (Figura 6.5).

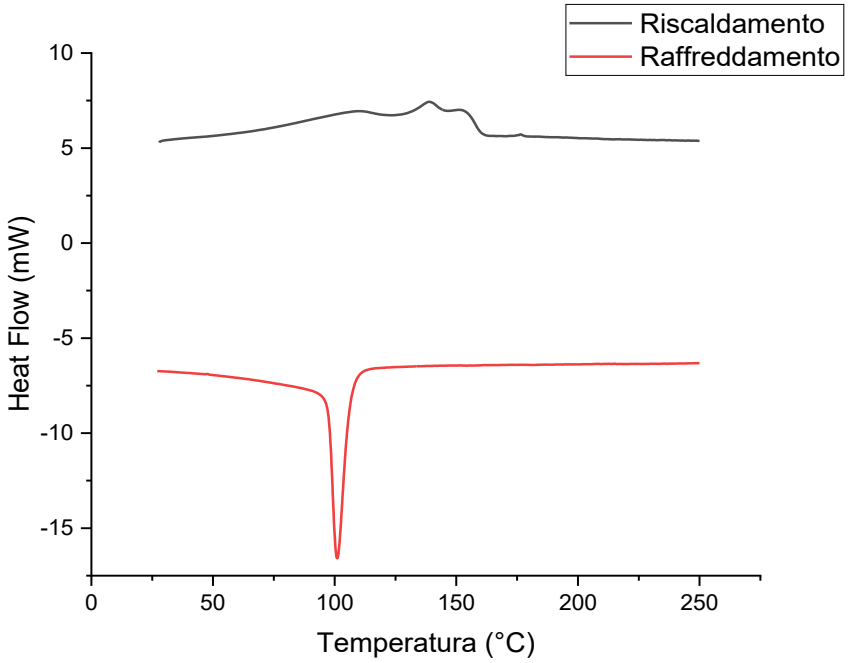

Figura 6.5 - Curve DSC relative a PP2/CFs.

Analogamente a quanto effettuato per il PP2 non rinforzato con fibre di carbonio, si è reso necessario eseguire una deconvoluzione dei picchi (Figura 6.6).

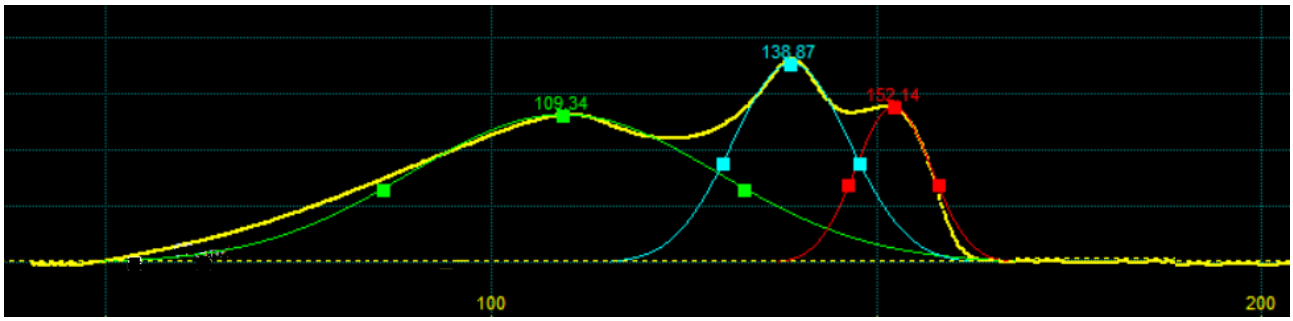

Figura 6.6 - Deconvoluzione dei picchi della DSC relativa a PP2, operata mediante software PeakFit.

Si riportano, quindi, di seguito i dati di output complessivamente ottenuti (Tabella 6.4).

Tabella 6.4 - Dati di output relativi all'analisi DSC su PP2/CFs.

Materiale	***T_m [°C]***			***T_c [°C]***
PP2/CFs	$T_{m_1} = 109$	$T_{m_2} = 139$	$T_{m_3} = 152$	$T_c = 110$
	ΔH_m [J/g]			
	$\Delta H_{m_1} = 66.3$	$\Delta H_{m_2} = 33.8$	$\Delta H_{m_3} = 17.2$	

Le forma delle curve in fase di riscaldamento e di raffreddamento non sembra subire particolare variazioni rispetto al polimero non rinforzato, mantenendo quindi valide le considerazioni finora effettuate per il PP2.

Tuttavia, si registra uno shift verso temperature superiori per tutti gli eventi di fusione. Ciò è dovuto al fatto che le fibre di carbonio disperse nella matrice possono agire da schermo per il trasferimento di calore agli sferuliti di polipropilene, fino a quando, a temperature più elevate, il flusso di calore è tale da provocarne in ogni caso la fusione [88]. Inoltre, si assiste ad un aumento di circa 20°C della temperatura di cristallizzazione, dovuto all'azione nucleante promossa dalle fibre di carbonio, che aumentano la velocità di cristallizzazione [89].
Proprio per tale ragione, il grado di cristallinità, calcolabile tramite l'Equazione 6.3 (derivata dall'Equazione 6.1), aumenta fino a circa il 67%.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta \mathrm{H}_0 \cdot (1 - f)} \cdot 100$$

Equazione 6.3 - Calcolo del grado di cristallinità per un polimero caricato [80].

Dove:
- χ_c indica il grado di cristallinità, espresso in termini percentuali;
- ΔH_m è l'entalpia di fusione rilevata, data, nel caso specifico, dalla somma delle aree dei picchi endotermici, normalizzata rispetto al peso del campione;
- ΔH_0 è il valore teorico del calore specifico di fusione del polipropilene, pari a 205 J/g [83];
- f è la frazione in peso di fibre all'interno della matrice, che, come descritto più tardi, in base all'analisi termogravimetrica è risultata pari a circa il 15 wt.%.

Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica è stata condotta principalmente con lo scopo di quantificare il contenuto di carica presente nei materiali utilizzati e la loro stabilità termica.

Vengono di seguito riportati i grafici relativi a TG (Figura 6.7) e DTG (Figura 6.8) eseguite su PP1 e sul relativo composito PP1/MWCNTs, in aria e in argon, corredate dalla tabella riepilogativa dei risultati ottenuti (Tabella 6.5).

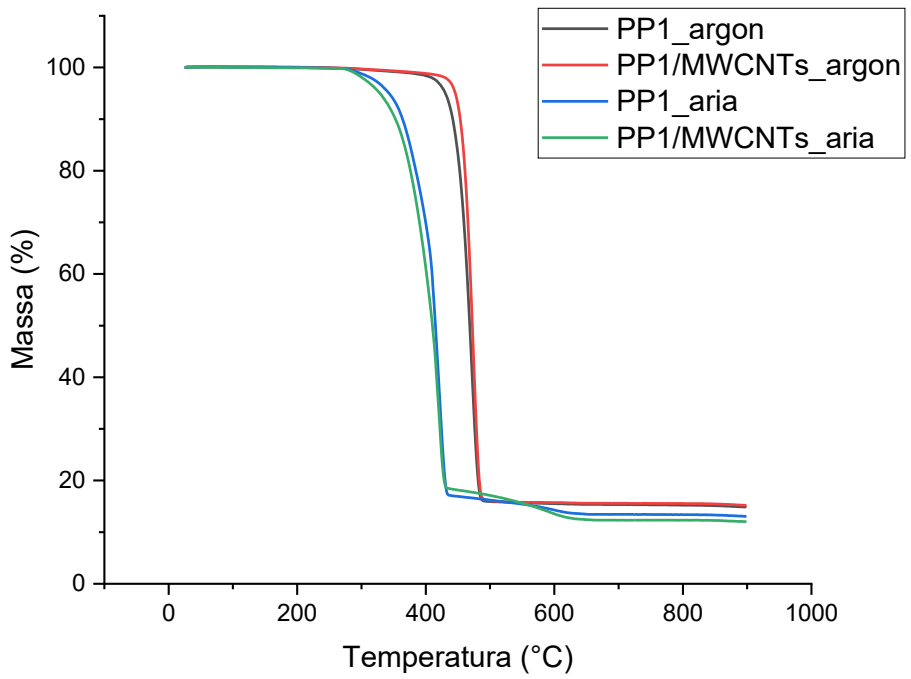

Figura 6.7 - Curve TG relative a PP1 e PP1/MWCNTs.

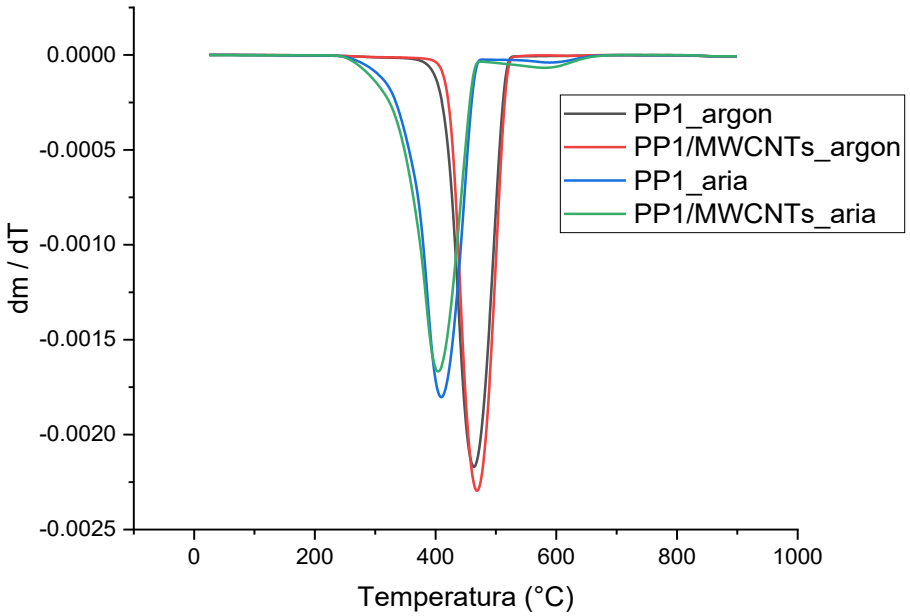

Figura 6.8 - Curve DTG relative a PP1 e PP1/MWCNTs.

Tabella 6.5 - Dati di output relativi all'analisi TG su PP1 e PP1/MWCNTs.

Materiale	*Atmosfera utilizzata*					
	Atmosfera inerte			*Atmosfera ossidante*		
	T_{onset} *[°C]*	T_{peak} *[°C]*	*Residuo [%]*	T_{onset} *[°C]*	T_{peak} *[°C]*	*Residuo [%]*
PP1	430	464	14.9	342	409	13.1
PP1/MWCNTs	445	469	15.2	328	404	12

Le analisi condotte in atmosfera inerte mostrano per entrambi i materiali un andamento analogo, con un'unica brusca caduta della massa del campione. Questa è dovuta alla degradazione della matrice polimerica, che viene innescata dalla rottura dei legami C-C e procede con la successiva propagazione per trasferimento di idrogeno dei radicali formatisi, fino a totale decomposizione del polimero per formazione di specie volatili [90]. E' possibile notare come la stabilità termica del composito, identificabile mediante le relative T_{onset} e T_{peak}, risulti maggiore rispetto alla sola matrice: ciò può essere attribuito all'azione stabilizzante promossa dalla presenza dei CNTs, che può manifestarsi attraverso vari meccanismi, come l'effetto barriera, l'aumento di conducibilità termica e/o cattura di radicali (*radical scavenging action*) [91]. Riguardo al residuo, esso si attesta intorno al 14.9 wt.% e al 15.2 wt.%, rispettivamente, nel caso di PP1 e PP1/MWCNTs. La ridotta differenza tra questi ultimi valori, inferiore rispetto al quantitativo di CNTs pari a 2.25 wt.%, può essere attribuibile a varie cause. La più probabile è che possa essere avvenuta una parziale degradazione dei CNTs e che tale evento non si riesca ad individuare perché "coperto" dall'unico step visibile relativo alla degradazione della matrice. Tale tesi è sostenuta anche dalla temperatura di decomposizione dei nanotubi dichiarata dal produttore, pari a 480°C [92], molto vicina alla T_{peak} del composito. Per di più, è possibile che la camera in cui avviene l'analisi termogravimetrica non sia perfettamente ermetica e che, di conseguenza, possano essere presenti piccole percentuali di ossigeno, in grado di innescare l'ossidazione dei CNTs.
Infine, si riscontra una consistente presenza di residuo, chiara evidenza del fatto che, oltre ai CNTs, siano presenti una o più ulteriori fasi. La natura di questa/e sarà in parte chiarita dall'interpretazione delle curve termogravimetriche ottenute in atmosfera ossidante e, successivamente, sarà discussa in modo più preciso in base ai risultati dell'analisi XRD nel *Paragrafo 6.1.2*.
Anche nel caso delle analisi TG condotte in aria, anche in questo caso l'andamento delle curve risulta simile, manifestando tuttavia una perdita di massa articolata in due stadi. Il primo è dovuto alla degradazione della matrice, mentre il secondo, molto meno marcato, si può ipotizzare essere associato alla degradazione del carbon black (supponendone la presenza come pigmento in entrambi i materiali, in base alla colorazione) e, solo nel caso del composito, anche alla degradazione dei CNTs. Non risulta infatti possibile individuare e distinguere in modo preciso i suddetti ultimi due eventi, a causa delle temperature di degradazione simili [92][93][94][95].
Inoltre, le temperature T_{onset} e T_{peak} rilevate, al contrario di quanto osservato nell'analisi in argon, sono minori nel caso del composito PP1/MWCNTs, rispetto alla matrice. Ciò può trovare spiegazione nella presenza di impurezze e difetti strutturali sulla superficie dei nanotubi che, in atmosfera ossidante, possono indurre una precoce e più pronunciata degradazione del polimero [91]. Questo spiegherebbe anche il motivo per cui il residuo in aria del composito risulti minore, di circa l'1,1 wt.%, rispetto alla sola matrice. Tale residuo, eccetto una minima parte relativa al residuo carbonioso, è quindi attribuibile alla presenza di una fase minerale, probabilmente introdotta a scopo riempitivo, la cui natura, come già detto, sarà chiarita mediante analisi XRD nel *Paragrafo 6.1.2*.

Infine, si osserva, come atteso, che le temperature caratteristiche di degradazione in atmosfera inerte sono superiori rispetto a quelle rilevate in aria. Questo è dovuto al fatto che, in atmosfera ossidante, nonostante l'energia associata ai legami C-H sia superiore a quella dei legami C-C, per azione catalitica dell'ossigeno la degradazione ha inizio con la scissione dei legami C-H (deidrogenazione ossidativa), a temperature inferiori [90].

Dopo aver preso in esame l'analisi termogravimetrica di PP1 e PP1/MWCNTs, di seguito vengono riportati i risultati delle prove effettuate su PP2 e PP2/CFs, in atmosfera inerte e ossidante (Figura 6.9 e Figura 6.10), con la tabella riepilogativa dei valori di output ottenuti (Tabella 6.6).

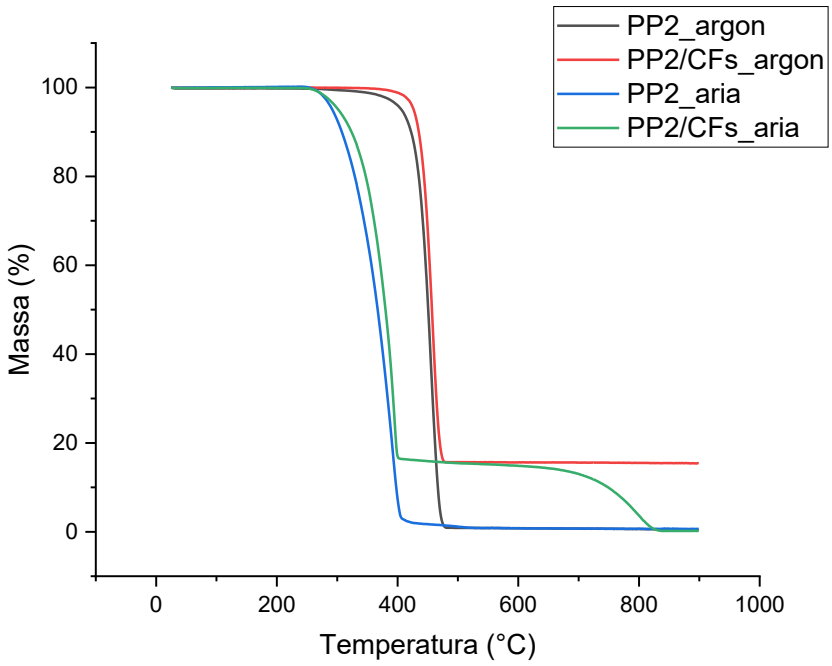

Figura 6.9 - Curve TG relative a PP2 e PP2/CFs.

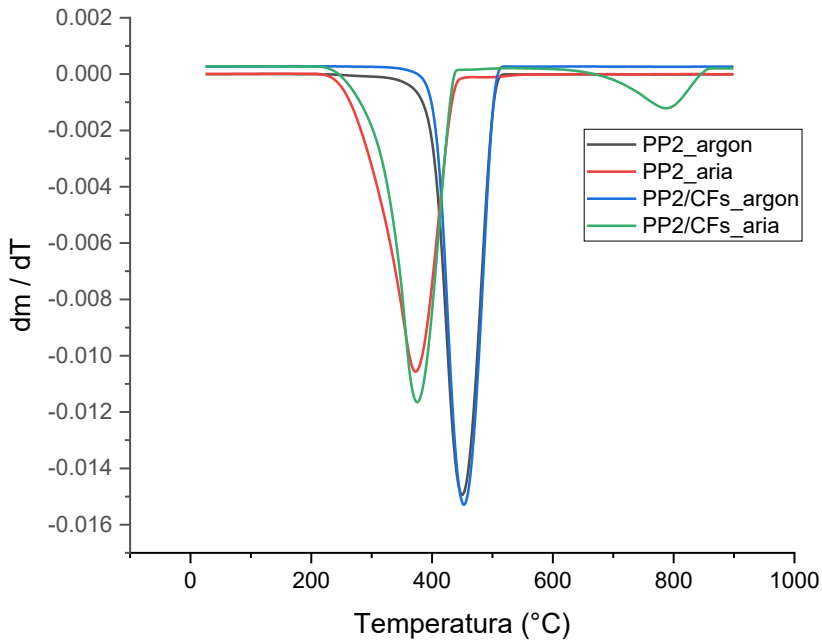

Figura 6.10 - Curve DTG relative a PP2 e PP2/CFs.

Tabella 6.6 - Dati di output relativi all'analisi TG su PP2 e PP2/CFs.

Materiale	*Atmosfera utilizzata*					
	Atmosfera inerte			*Atmosfera ossidante*		
	T_{onset} *[°C]*	T_{peak} *[°C]*	*Residuo [%]*	T_{onset} *[°C]*	T_{peak} *[°C]*	*Residuo [%]*
PP2	406	450	0.5	291	373	0.7
PP2/CFs	426	453	15.4	301	375	0.2

Nel caso del PP2, la diminuzione della massa avviene attraverso un unico step, sia in aria che in argon, lasciando un residuo irrisorio, probabilmente relativo al char (residuo carbonioso). L'unica variazione rilevata è relativa alle temperature T_{onset} e T_{peak}, sensibilmente più elevate in atmosfera inerte, a causa del differente meccanismo di degradazione prima descritto. Di conseguenza, non si riscontra la presenza di nessun'altra fase.
Con riferimento al PP2/CFs, in atmosfera inerte si rileva invece un consistente residuo pari al 15,4 wt.%, totalmente assente nell'analisi condotta in aria. Da ciò si può desumere che si tratti della percentuale in peso delle fibre di carbonio introdotte nel polimero, approssimabile quindi al 15 wt.%. A sostegno di ciò, nell'analisi in atmosfera ossidante del PP2/CFs, dopo un plateau, si rileva un secondo step di degradazione, con massima velocità in corrispondenza di 800°C. Tale temperatura risulta congruente con quanto osservato negli studi presenti in letteratura, secondo cui l'ossigeno svolge un ruolo attivo nella decomposizione delle fibre di carbonio nell'intervallo di temperature tra 700 e 1200 °C [95]. Anche in questo caso, è possibile notare in aria lo shift verso temperature inferiori di T_{onset}e T_{peak} rispetto a quelle rilevate nell'analisi effettuata in argon, in accordo con il meccanismo di deidrogenazione ossidativa già precedentemente descritto.
Infine, si osserva un leggero effetto stabilizzante conferito dalle fibre di carbonio che si concretizza nel ritardare le temperatura d'inizio degradazione sia in aria che in argon, attribuibile ad una migliore distribuzione del calore all'interno del polimero data dai fillers.
Per concludere, in base ai risultati ottenuti è possibile affermare che l'aggiunta dei fillers carboniosi ha sempre indotto una maggiore stabilita termica nella matrice, eccetto per il caso del composito P1/MWCNTs in atmosfera ossidante.

6.1.2 Caratterizzazione composizionale

Diffrazione di raggi-X (XRD)

L'analisi XRD condotta su campioni di PP1 e PP1/MWCNTs ha prodotto i seguenti risultati (Figura 6.11).

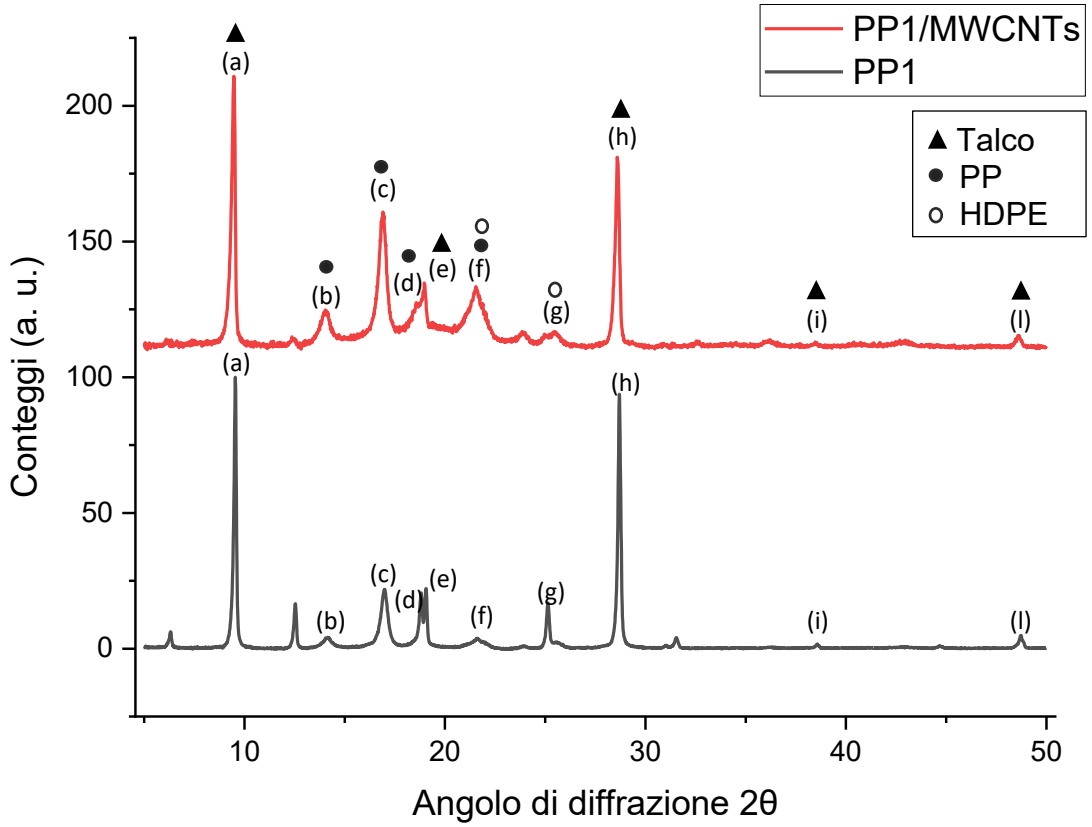

Figura 6.11 - Spettri XRD relativi a PP1 e PP1/MWCNTs.

Dall'elaborazione dei dati in output è stata riscontrata la presenza di talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) come fase minerale in relazione ai picchi a 9.5° (002), 19.1° (004), 28.7° (006), 38.6° (008) e 48.7° (0010). Ciò conferma quanto ipotizzato sul residuo rilevato nell'analisi termogravimetrica nel *Paragrafo 6.1.1*.

Riguardo alle fasi cristalline della matrice polimerica, a seguito dell'analisi DSC, si era supposto che la matrice fosse costituita da un blend PP/HDPE. Dalla ricerca in letteratura, i picchi di diffrazione caratteristici dei cristalli α del polipropilene si trovano a 14.28° (110), 17.14° (040), 18.92° (130) e 21.4° (111), mentre i picchi relativi al polietilene (HDPE) corrispondono a 21.6° (110) e 23.9° (200) [81][82][96][97]. Nel caso in esame, risulta evidente la presenza dei picchi caratteristici di entrambi i polimeri, eccetto per il picco a 21.4° (111) del polipropilene e 21.6° (110) del polietilene, in corrispondenza dei quali si ha, invece, un unico picco a 21.6°. Tale differenza, secondo quanto riportato in letteratura è tipica dei blend polipropilene/polietilene [81].
Inoltre, si riscontra l'assenza di apprezzabili aloni amorfi, a riprova dell'elevato grado di cristallinità calcolato a seguito dell'analisi DSC (*Paragrafo 6.1.1*), eccetto per il PP1/MWCNTs nella zona compresa tra 15° e 25°C, attribuibile alla presenza dei nanotubi di carbonio.
Viene di seguito riportato il risultato dell'analisi eseguita su PP2 e PP2/CFs (Figura 6.12).

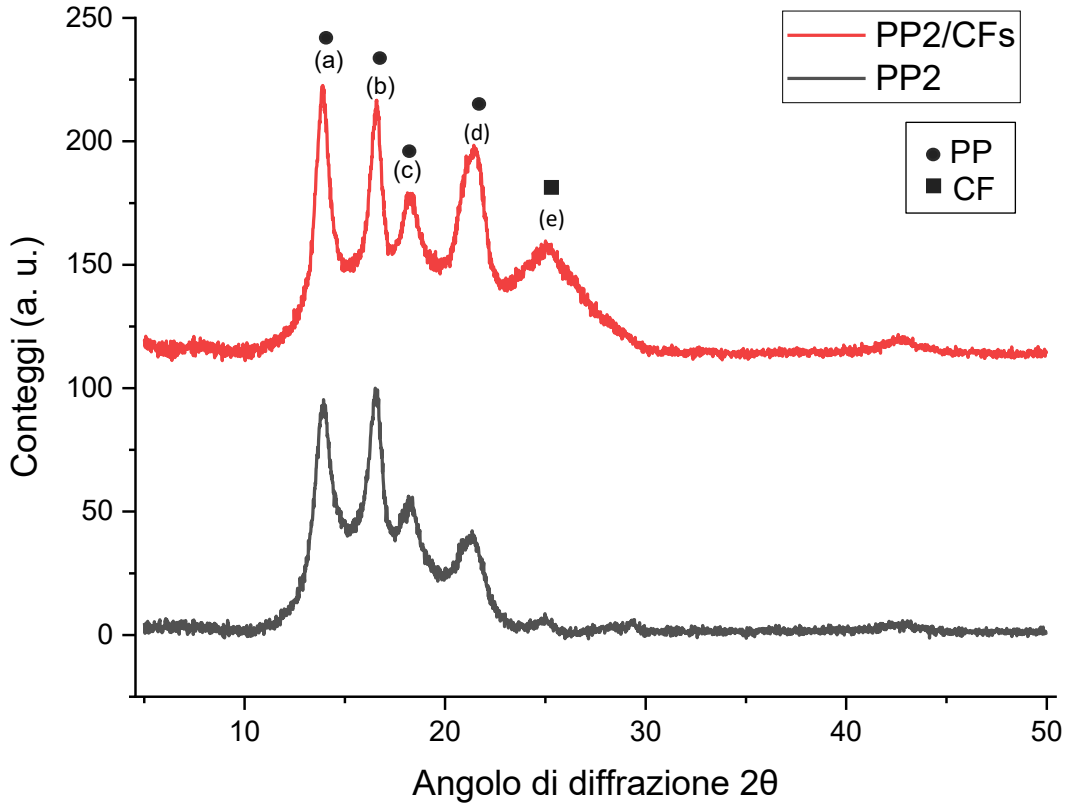

Figura 6.12 - Spettri XRD relativi a PP2 e PP2/CFs.

Si rileva la presenza dei picchi di diffrazione caratteristici dei cristalli α del polipropilene a 14.28° (110), 17.14° (040), 18.92° (130) e 21.4° (111) [81].
Inoltre, può essere facilmente riscontrata la presenza di un picco a 25.2° con alone amorfo pronunciato nello spettro del composito PP2/CFs (assente in PP2) caratteristico delle fibre di carbonio [98].

In questo caso, il grado di cristallinità sembra visivamente inferiore rispetto a quello calcolato per via termica, data la presenza di importanti aloni amorfi. Dunque, al fine di avere un riscontro, il grado di cristallinità per il PP2[11] è stato calcolato anche a partire dallo spettro XRD, secondo la seguente equazione (Equazione 6.4).

$$\chi_c = \frac{A_c}{\mathrm{A_c} + A_a} \cdot 100$$

Equazione 6.4 - Calcolo del grado di cristallinità mediante spettro XRD [99].

Dove A_c indica l'area sottesa ai picchi cristallini, mentre A_a rappresenta l'area sottesa alle zone amorfe dello spettro XRD.
Il calcolo delle aree è stato eseguito con l'ausilio del software *Origin*. Di seguito, in Figura 6.13, sono riportate le integrazioni eseguite sull'intero spettro (somma delle aree sottese ai picchi cristallini e delle aree amorfe) e sui soli picchi, e i relativi risultati quantitativi (Tabella 6.7).

[11] La procedura di calcolo proposta non risulta facilmente applicabile al composito PP2/CFs, in quanto non sarebbe possibile escludere il contributo dato dalle fibre di carbonio.

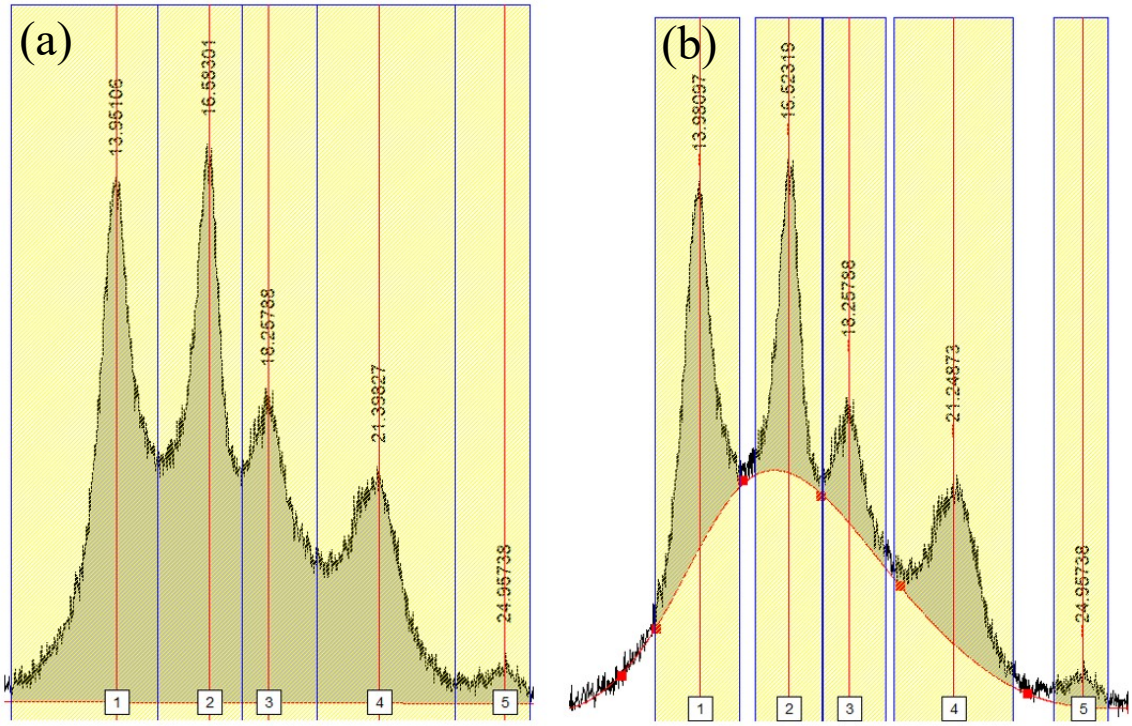

Figura 6.13 - Integrazione dello spettro eseguita mediante software Orign: (a) integrazione dell'intero spettro, (b) integrazione dei picchi.

Tabella 6.7 - Risultati dell'integrazione dello spettro XRD eseguita mediante software Origin.

Picco	*Area picco*	*Area totale*
(1)	65.29494	147.27511
(2)	41.78501	142.50518
(3)	18.85096	86.14163
(4)	45.07906	88.59426
(5)	6.20549	9.44453

Applicando l'Equazione 6.4, si ottiene un grado di cristallinità pari a circa il 37%. Tale valore, come previsto, risulta sensibilmente inferiore rispetto a quello calcolato mediante DSC. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che, in quest'ultimo caso, la cristallinità è stata calcolata a seguito di un ciclo termico completo, con conseguente ricristallizzazione che potrebbe aver indotto un aumento della cristallinità del polimero.

Spettroscopia infrarossa (FT-IR)

L'analisi con spettroscopia IR è stata effettuata al fine di verificare qualitativamente l'effettiva composizione dei materiali oggetto di studio, in modo da fornire ulteriore conferma a quanto ipotizzato a seguito delle analisi termiche eseguite.
Di seguito viene riportato il risultato dell'analisi condotta sul PP1 e sul relativo composito PP1/MWCNTs (Figura 6.14).

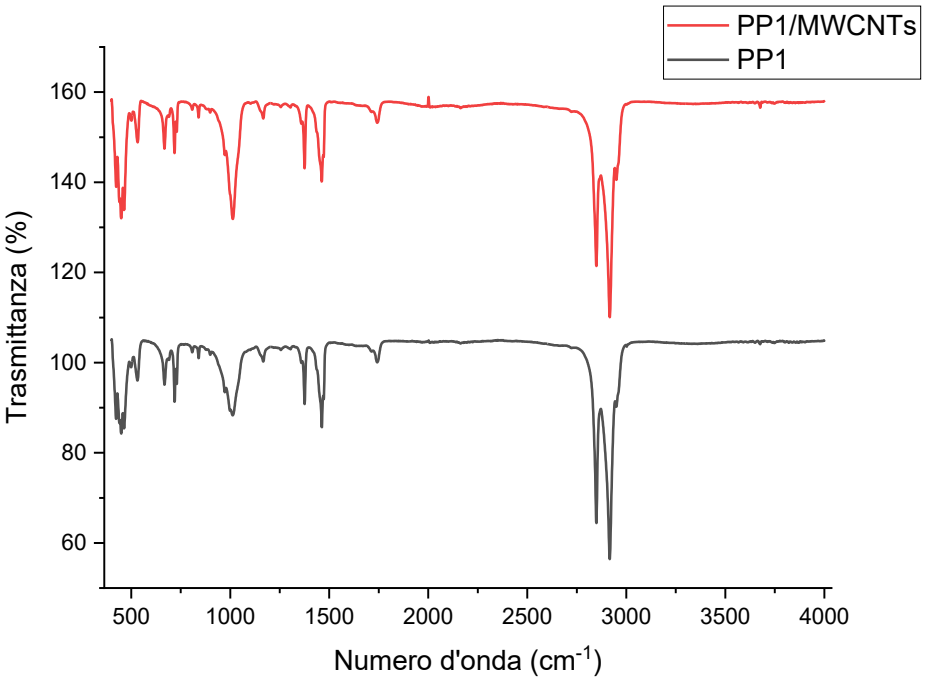

Figura 6.14 - Spettri FT-IR relativi a PP1 e PP1/MWCNTs.

L'analisi dello spettro è stata eseguita mediante il software *Origin* e, successivamente, si è provveduto a confrontare i picchi individuati con gli spettri presenti in letteratura, da cui si evince la presenza di picchi caratteristici del PP e del HDPE, come riportato nella seguente tabella (Tabella 6.8) [100], [101].

Tabella 6.8 - Picchi osservati dall'analisi FT-IR su PP1 e PP1/MWCNTs posti a confronto con i piccchi caratteristici di PP e LLDPE [100], [101].

Numero d'onda [cm^{-1}]	*Vibrazione indotta*	*Corrispondenza con picchi caratteristici PP*	*Corrispondenza con picchi caratteristici HDPE*
719	CH_2 rock		✓
730	CH_2 rock		✓
973	CH_3 rock, C-C stretch	✓	
999	CH_3 rock, CH bend, CH_2 wag	✓	
1012	/		
1167	CH bend, CH_3 rock, C-C stretch	✓	
1376	CH_3 bend	✓	
1463	CH_2 bend		✓
1742*	/		
2849	CH stretch		✓
2916	CH stretch	✓	✓
2950	CH stretch	✓	

*Picco relativo alla presenza di un additivo non identificato.

Tale risultato conferma quanto ipotizzato a seguito delle analisi DSC (*Paragrafo 6.1.1*) e XRD, secondo cui i materiali PP1 e PP1/MWCNTs, contengono un blend di PP e HDPE.

In Figura 6.15 sono riportati, inoltre, gli spettri relativi ai materiali PP2 e PP2/CFs.

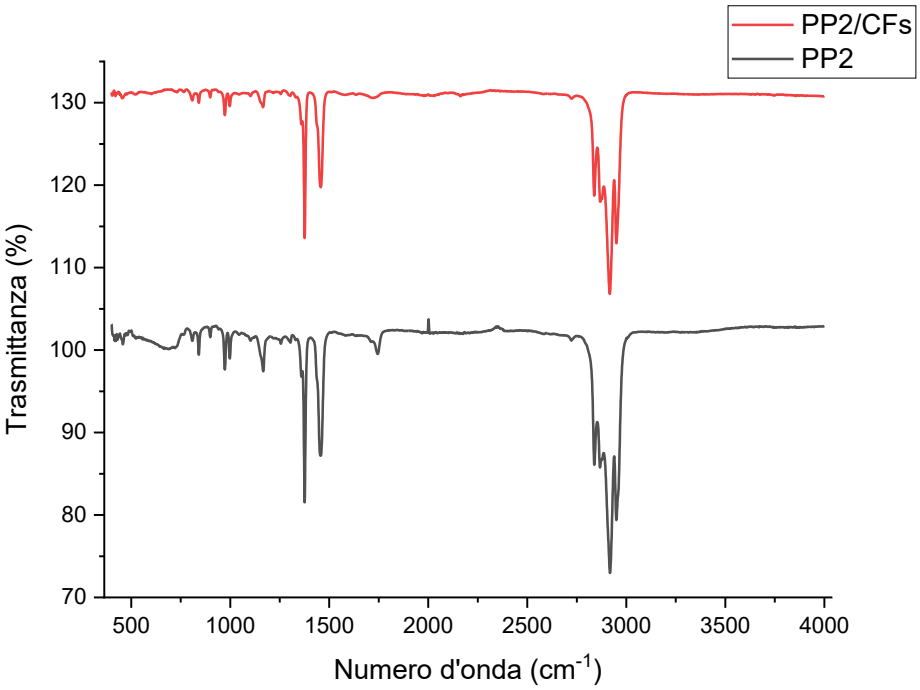

Figura 6.15 - Spettri FT-IR relativi a PP2 e PP2/CFs.

Analogamente a quanto fatto i campioni di PP1 e PP1/MWCNTs, si è provveduto all'elaborazione dello spettro mediante software *Origin*. In questo caso, però, i risultati mostrano l'esclusiva presenza di picchi caratteristici del polipropilene (Tabella 6.9) [101].

Tabella 6.9 - Picchi osservati dall'analisi FT-IR su PP2 e PP2/CFs posti a confronto con i picchi caratteristici del PP [101].

Numero d'onda [cm^{-1}]	*Vibrazione indotta*	*Corrispondenza con picchi caratteristici PP*
841	CH_2 rock	✓
973	CH_3 rock, C-C stretch	✓
998	CH_3 rock, CH bend, CH_2 wag	✓
1167	CH bend, CH_3 rock, C-C stretch	✓
1359	CH_3 bend, CH bend	✓
1376	CH_3 bend	✓
1457	CH_2 bend	✓
1745*	/	
2839	CH stretch	✓
2867	CH_2 stretch	✓
2877	CH_3 stretch	✓
2918	CH stretch	✓
2950	CH stretch	✓

*Picco relativo alla presenza di un additivo non identificato.

6.1.3 Caratterizzazione morfologica e microstrutturale

Osservazione con microscopio ottico

Nelle seguenti figure sono riportate le micrografie acquisite mediante microscopio ottico, relative alle sezioni dei filamenti oggetto di studio.

In particolare, vengono proposte le micrografie acquisite per il PP1 ed il relativo composito PP1/MWCNTs (Figura 6.16).

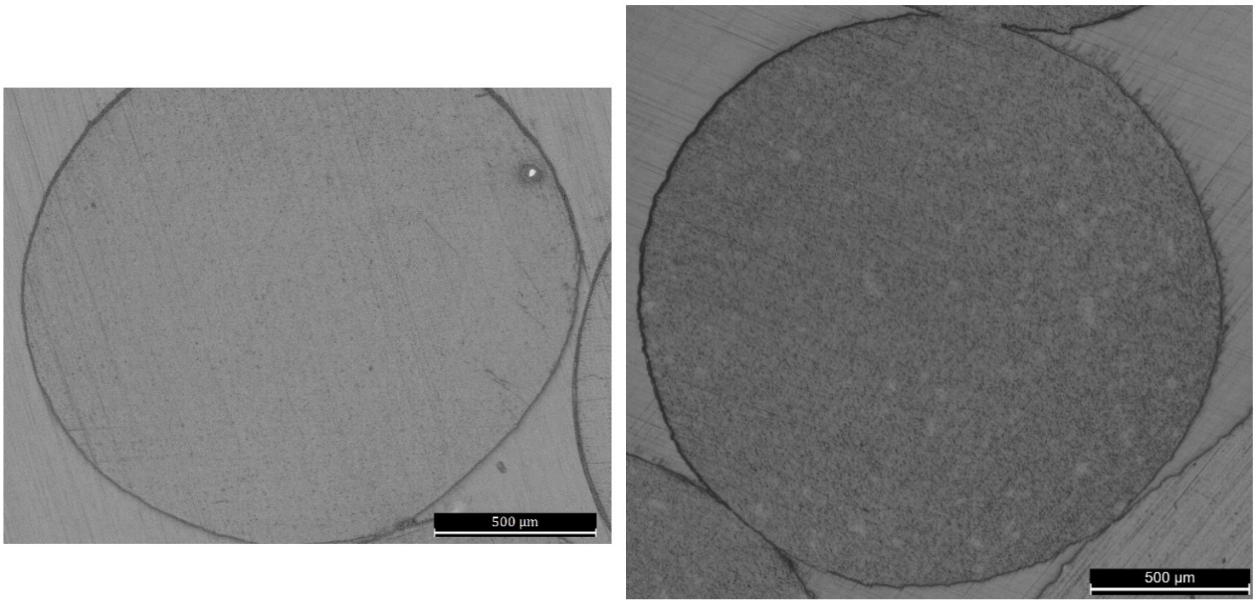

Figura 6.16 - Micrografie relative alle sezioni dei filamenti di PP1 (a sinistra) e PP1/MWCNTs (a destra) ottenute con microscopio ottico ad ingrandimento minimo di 50X.

In questo caso, la rugosità dei filamenti appare piuttosto ridotta, mentre non si rileva la presenza di cavità.

Analogamente, vengono riprodotte, rispettivamente, le immagini relative a PP2 e PP2/CFs (Figura 6.17), ottenute all'ingrandimento minimo di 50X, e l'ingrandimento a 500X relativo alle fibre contenute in PP2/CFs (Figura 6.18).

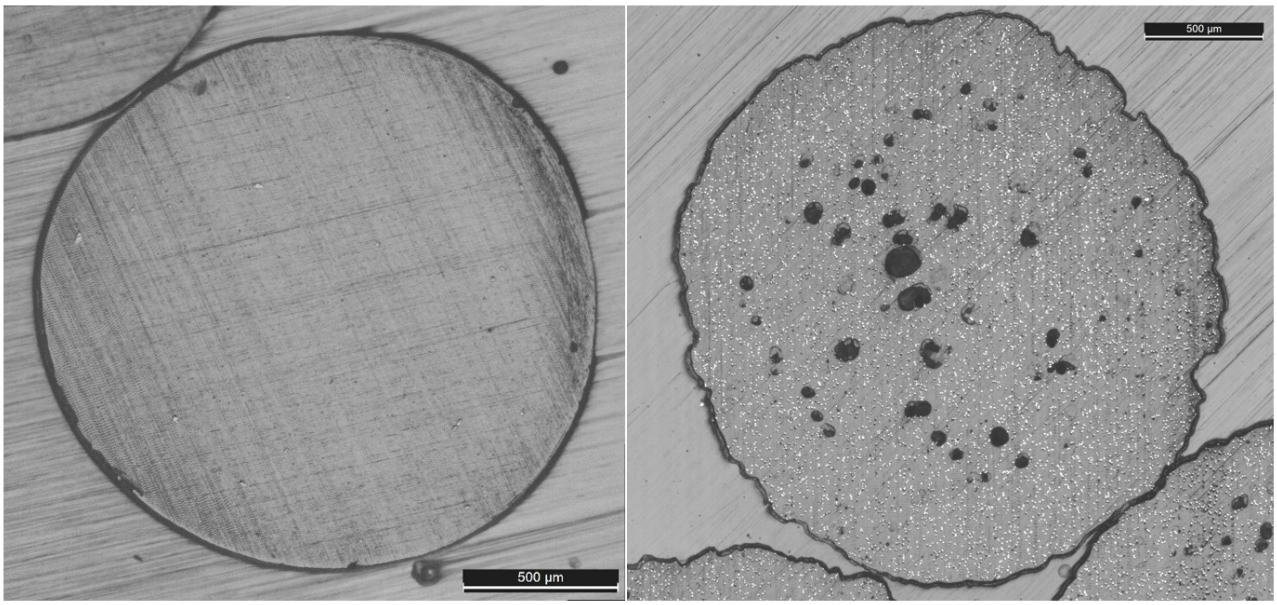

Figura 6.17 - Micrografie relative alle sezioni dei filamenti di PP2 (a sinistra) e PP2/CFs (a destra) ottenute con microscopio ottico ad ingrandimento minimo di 50X.

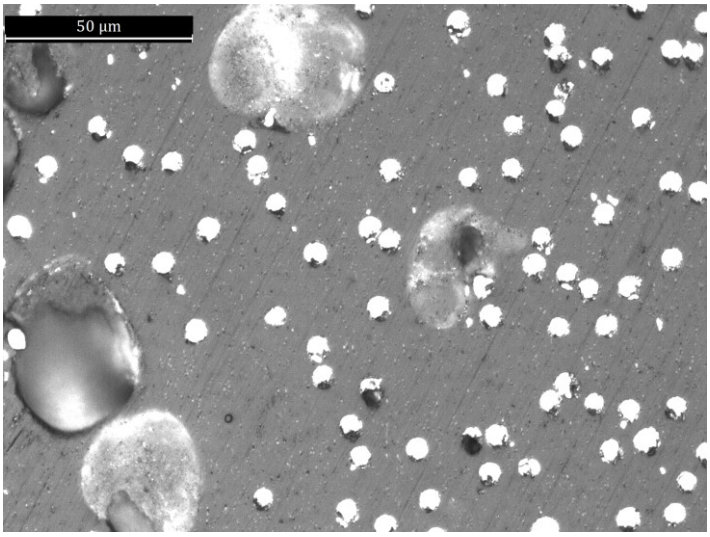

Figura 6.18 - Micrografia relativa alla sezione di un filamento di PP2/CFs ottenuta ad ingrandimento pari a 500X, al fine di evidenziare la sezione delle fibre di carbonio presenti.

Innanzitutto, è possibile osservare come, in entrambi i materiali, il diametro del filamento risulti coerente con quanto dichiarato dal produttore (1.75 mm).
Si evidenzia la presenza di importanti porosità distribuite sull'intera sezione del filamento di PP2/CFs, assenti invece nel filamento di PP2. Tali cavità sono maggiormente presenti nella zona centrale del filamento, e hanno diametro variabile da circa 20 a 120 µm. Si rileva anche una maggiore irregolarità del contorno del filamento.
Inoltre, è possibile osservare come, nell'ingrandimento relativo al PP2/CFs riportato in Figura 6.18, le fibre di carbonio presentino un'orientazione parallela all'asse del filamento, frutto del processo di estrusione con cui lo stesso è stato realizzato. Le sezioni di tali fibre appaiono di forma pressoché circolare, con diametro corrispondente a circa 6-7 µm.

La distribuzione dei valori di lunghezza delle fibre è stata ottenuta esaminando un campione di circa 100 fibre, in modo tale da conferire all'indagine una significatività in termini statistici. Si riportano, a titolo di esempio, due delle immagini acquisite ai fini della misura della lunghezza delle fibre (Figura 6.19).

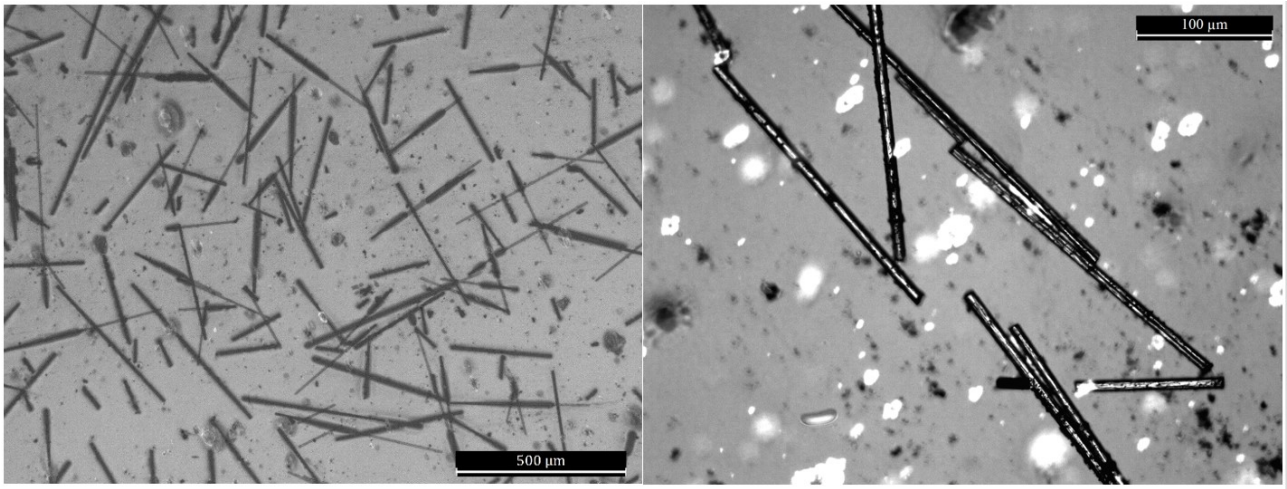

Figura 6.19 - Immagini relative alle fibre di carbonio presenti all'interno di PP2/CFs, acquisite al microscopio ottico. A sinistra si osserva un ingrandimento 50X, mentre a destra un ingrandimento 200X.

Da questa analisi è stata elaborata la distribuzione dimensionale delle fibre (Figura 6.20).

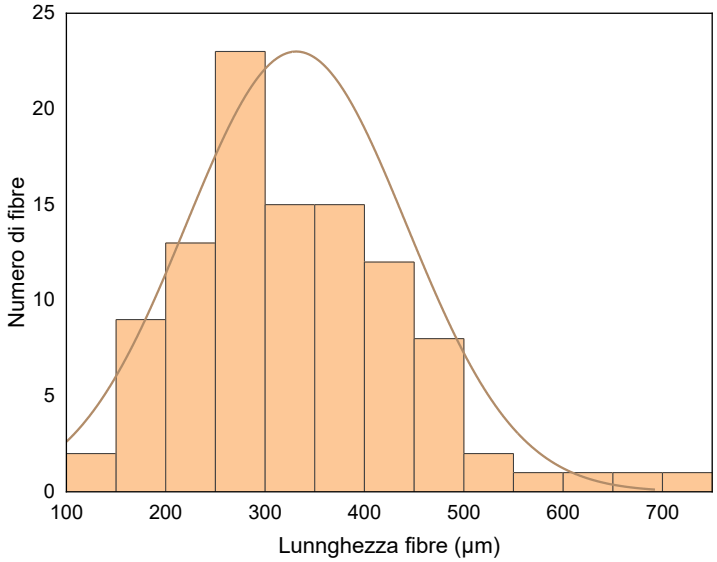

Figura 6.20 - Distribuzione dimensionale delle fibre.

La lunghezza media delle fibre è risultata pari a 331 µm, ma si rileva anche la presenza di fibre di dimensioni superiori a 700 µm e prossime a 100 µm. L'asimmetricità della distribuzione, con un numero ridotto di fibre di lunghezza elevata, evidenzia come, ragionevolmente, si possa verificare rottura delle fibre durante le fasi di lavorazione, per interazione delle stesse con le pareti dell'apparecchiatura di estrusione, e per interazione fibra-fibra o fibra-polimero. Inoltre, con molta probabilità, ulteriori frammentazioni potrebbero essersi verificate anche nel processo di osservazione al microscopio ottico, durante la movimentazione delle fibre dal crogiolo (in cui è stato fatto pirolizzare il campione di PP2/CFs) ai supporti di vetro necessari per l'osservazione al microscopio ottico.

Misura delle densità

In Tabella 6.10 sono confrontati i risultati delle misure di densità effettuate sui campioni di filamento dei materiali oggetto di studio.

Tabella 6.10 - Densità apparente dei filamenti rilevata attraverso picnometria.

Materiale	*Densità apparente [g/cm^3]*
PP1	1.0017
PP1/MWCNTs	0.9886
PP2	0.8938
PP2/CFs	0.9043

Tali valori risultano conformi con quanto dichiarato dal produttore (Tabella 5.1), ad eccezione del composito PP2/CFs, la cui densità risulta inferiore di circa il 10%. Ciò potrebbe essere dovuto alla consistente porosità rilevata al microscopio ottico.

6.1.4 Caratterizzazione elettrica

I risultati delle misure di resistività eseguite con multimetro sui filamenti dei materiali compositi PP1/MWCNTs e PP2/CFs sono confrontati in Tabella 6.11. Essendo ben noto il carattere isolante delle rispettive matrici in polipropilene, si è ritenuto superfluo effettuare le misure sui polimeri non additivati con fillers carboniosi.
La resistività del filamento è stata calcolata a partire dal valore di resistenza misurato, secondo l'Equazione 6.5.

$$\rho = R \cdot \frac{A}{L}$$

Equazione 6.5 - Calcolo della resistività del filamento a partire dai valori di resistenza rilevati.

Dove ρ è la resistività espressa in $\Omega \cdot m$, R è la resistenza misurata in Ω, A è la sezione del filamento pari a $1.75 \cdot 10^{-6}\ m^2$, L è la lunghezza del filamento sottoposto alla misura espressa in m.

Tabella 6.11 - Valori di resistività individuati a partire da tre misure di resistenza effettuate.

Materiale	*Resistività [$\Omega \cdot m$]*	*Conducibilità [S/m]*
PP1/MWCNTs	$9.7 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
PP2/CFs	F.S.[12]	

[12] F.S. (fuori scala) indica che lo strumento non riesce a rilevare la resistenza, in quanto supera il valore di fondo scala (pari a 120 MΩ). Di conseguenza, in presenza di tale responso, il materiale analizzato può essere considerato completamente isolante.

6.2 Caratterizzazione dei provini stampati con tecnologia FDM

6.2.1 Caratterizzazione meccanica

Sono stati effettuati test di resistenza a trazione al fine di ottenere informazioni sulle caratteristiche meccaniche dei materiali, determinando modulo di Young, sforzo di snervamento, sforzo di picco e deformazione a rottura.
Secondo quanto descritto dalla normativa di riferimento, al fine di stimare in modo corretto il modulo di Young, le prove devono essere condotte mantenendo una velocità di deformazione corrispondente a 1 mm/min. Tuttavia, di volta in volta, sono state spesso realizzate prove iniziali a diverse velocità per adattare la prova al materiale testato.

Di seguito vengono riportate le curve sforzo-deformazione relative alle prove condotte sui materiali PP1 (Figura 6.21) e PP1/MWCNTs (Figura 6.22).

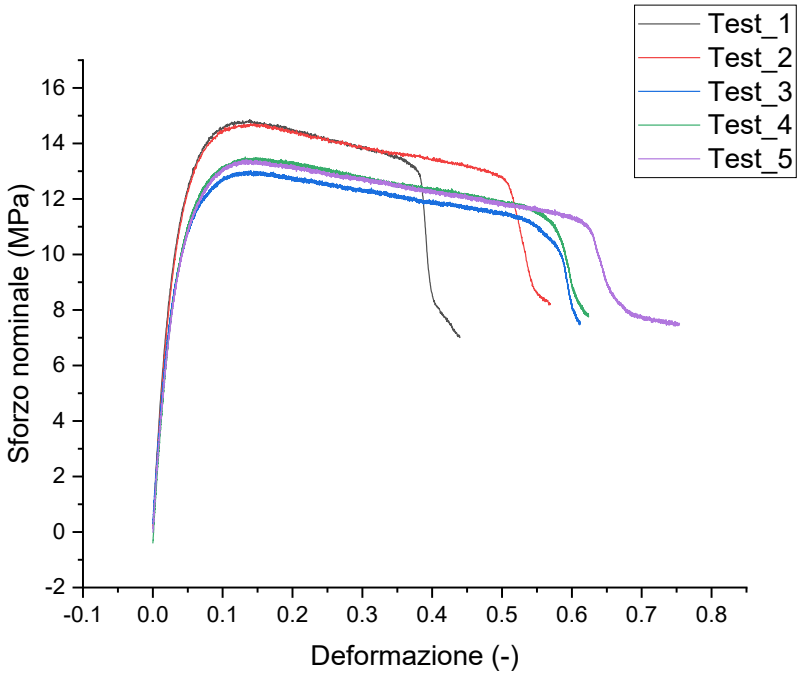

Figura 6.21 - Curve sforzo-deformazione relative a PP1.

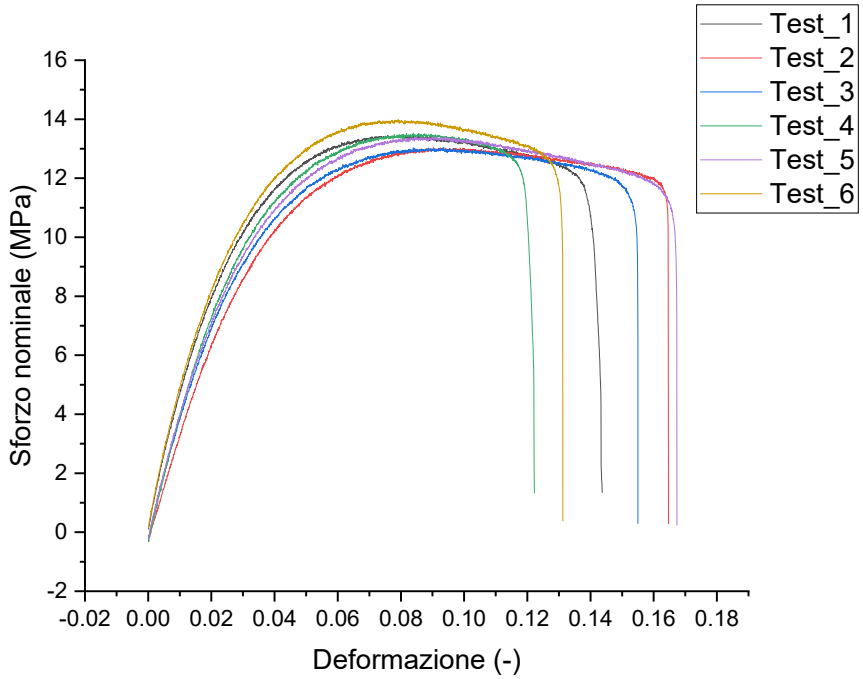

Figura 6.22 - Curve sforzo-deformazione relative a PP1/MWCNTs.

Riguardo al PP1, sono state eseguite due prove a velocità di deformazione pari a 5 mm/min (Test_1 e Test_2) e tre prove a velocità di 1 mm/min (Test_3, Test_4 e Test_5). Solo queste ultime sono state utilizzate per determinare il modulo elastico, come previsto da normativa. Relativamente al PP1/MWCNTs sono state effettuate sei prove, tutte a 1 mm/min. Tutte le prove su entrambi i materiali sono state eseguite con l'utilizzo di un estensimetro analogico.

Nelle seguenti tabelle (Tabella 6.12 e Tabella 6.13) sono riportati i risultati delle prove.

Tabella 6.12 - Risultati prove a trazione eseguite su PP1

Test	*Velocità di deformazione imposta [mm/min]*	*Modulo di Young [GPa]*	*Sforzo di snervamento [MPa]*	*Sforzo di picco [MPa]*	*Deformazione a rottura [-]*
Test_1	5	/	15.2	15.2	0.44
Test_2	5	/	15	15	0.57
Valore medio		/	**15.1 ± 0.1**	**15.1 ± 0.1**	**0.5 ± 0.09**
Test_3	1	0.64	13.3	13.3	0.61
Test_4	1	0.76	13.8	13.8	0.62
Test_5	1	0.76	13.7	13.7	0.75
Valore medio		**0.72 ± 0.07**	**13.6 ± 0.3**	**13.6 ± 0.3**	**0.7 ± 0.08**

Tabella 6.13 - Risultati prove a trazione eseguite su PP1/MWCNTs.

Test	*Velocità di deformazione imposta [mm/min]*	*Modulo di Young [GPa]*	*Sforzo di snervamento [MPa]*	*Sforzo di picco [MPa]*	*Deformazione a rottura [-]*
Test_1	1	1.10	13.5	13.5	0.14
Test_2	1	0.60	13.0	13.0	0.17
Test_3	1	0.81	13.0	13.0	0.16
Test_4	1	0.76	13.5	13.5	0.12
Test_5	1	0.94	13.4	13.4	0.17
Test_6	1	1.22	14.0	14.0	0.13
Valore medio		**0.90 ± 0.23**	**13.4 ± 0.4**	**13.4 ± 0.4**	**0.2 ± 0.02**

I risultati relativi al composito PP1/MWCNTs, a confronto con la relativa matrice non caricata (PP1), nel caso velocità di deformazione imposta pari a 1 mm/min hanno mostrato una riduzione della duttilità, con un aumento del modulo elastico di circa il 25% e una diminuzione della deformazione a rottura pari al 71%. Lo sforzo di picco è rimasto sostanzialmente invariato (riduzione minore del 2%).

Nei grafici successivi vengono rappresentate le curve sforzo-deformazione relative alle prove condotte su PP2 (Figura 6.23) e PP2/CFs (Figura 6.24).

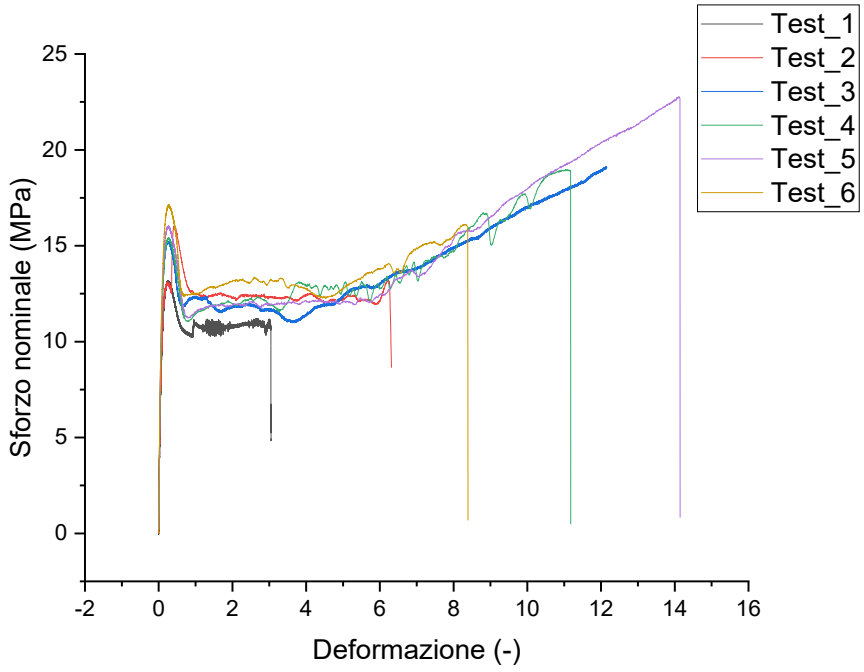

Figura 6.23 - Curve sforzo-deformazione relative a PP2.

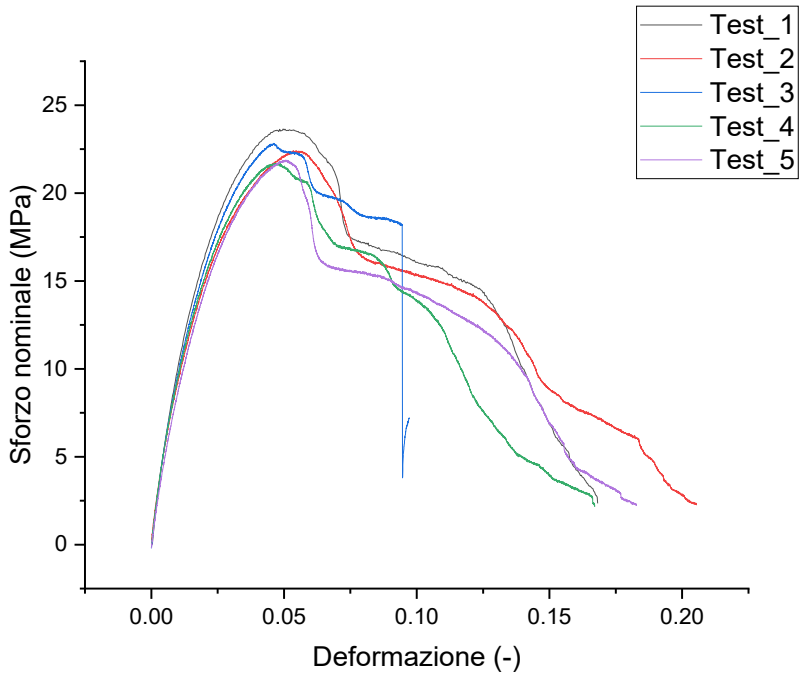

Figura 6.24 - Curve sforzo-deformazione relative a PP2/CFs.

Relativamente al PP2, a seguito della prima prova condotta a velocità di deformazione pari a 1 mm/min, sono state incrementate gradualmente le velocità adattando la prova al materiale. Ciò si è reso necessario in quanto, a causa dell'elevatissima deformabilità del materiale, non è risultato possibile portare a termine le prove (sarebbero state necessarie diverse ore per ciascuna prova). In particolare, sono state eseguite due prove a 1 mm/min (Test_1 e Test_2; nella prova Test_2 è stata incrementata la velocità a 50 mm/min una volta raggiunta un'apertura dell'estensimetro pari a 5 mm) e tre prove a 25 mm/min (Test_3, Test_4 e Test_5) senza estensimetro. Solo le prime due vengono di conseguenza utilizzate per determinare il modulo elastico.
Riguardo al PP2/CFs, è stata eseguita una prova a 5 mm/min (Test_1) e quattro prove a 1 mm/min, di cui due con estensimetro (Test_2 e Test_3), da cui è stato ricavato il modulo elastico del composito, e due senza estensimetro (Test_4 e Test_5). La scelta di rimuovere l'estensimetro è stata effettuata al fine di verificare se lo stesso influenzasse in qualche modo il punto di innesco della frattura.

Nelle seguenti tabelle (Tabella 6.14 e Tabella 6.15) vengono riportati i risultati delle prove.

Tabella 6.14 - Risultati prove a trazione eseguite su PP2.

Test	*Velocità di deformazione imposta [mm/min]*	*Modulo di Young [GPa]*	*Sforzo di snervamento [MPa]*	*Sforzo di picco [MPa]*	*Deformazione a rottura [-]*
Test_1	1	0.45	/	/	/
Test_2	1, poi 50	0.53	/	/	/
Test_3	25	/	15.6	19.1	11.18
Test_4	25	/	16.2	23	14.14
Test_5	25	/	17.3	17.3	8.39
Valore medio		**0.49 ± 0.06**	**16.4 ± 0.9**	**19.8 ± 2.9**	**11.2 ± 2.88**

Tabella 6.15 - Risultati prove a trazione eseguite su PP2/CFs.

Test	*Velocità di deformazione imposta [mm/min]*	*Modulo di Young [GPa]*	*Sforzo di snervamento [MPa]*	*Sforzo di picco [MPa]*	*Deformazione a rottura [-]*
Test_1	5	/	23.8	23.8	0.17
Test_2	1	3.00	22.5	22.5	0.21
Test_3	1	3.13	22.9	22.9	/
Test_4	1	/	21.9	21.9	0.17
Test_5	1	/	22.1	22.1	0.18
Valore medio		**3.07 ± 0.09**	**22.6 ± 0.8**	**22.6 ± 0.8**	**0.2 ± 0.02**

I due materiali (matrice e matrice rinforzata) necessariamente non possono essere testati nelle stesse condizioni sperimentali a causa della loro notevole differenza di duttilità. Ciò nondimeno, i test hanno evidenziato notevoli differenze di comportamento meccanico in termini di modulo elastico e resistenza. Infatti, dal confronto dei dati ottenuti per PP2/CFs rispetto a PP2, si rileva un'eccezionale aumento del modulo di Young di oltre il 527%. Inoltre, aumenta anche la resistenza allo snervamento e a trazione, rispettivamente del 38% e del 14%. Infine, si ha un'importante peggioramento della duttilità, data dalla riduzione della deformazione a rottura di circa il 98%.

A titolo di esempio, in Figura 6.25 si riporta l'immagine di alcuni provini di PP2/CFs a seguito della prova a trazione.

Figura 6.25 - Provini di PP2/CFs dopo la prova a trazione.

Vengono, infine, riportati dei grafici riepilogativi dei risultati ottenuti (Figura 6.26).

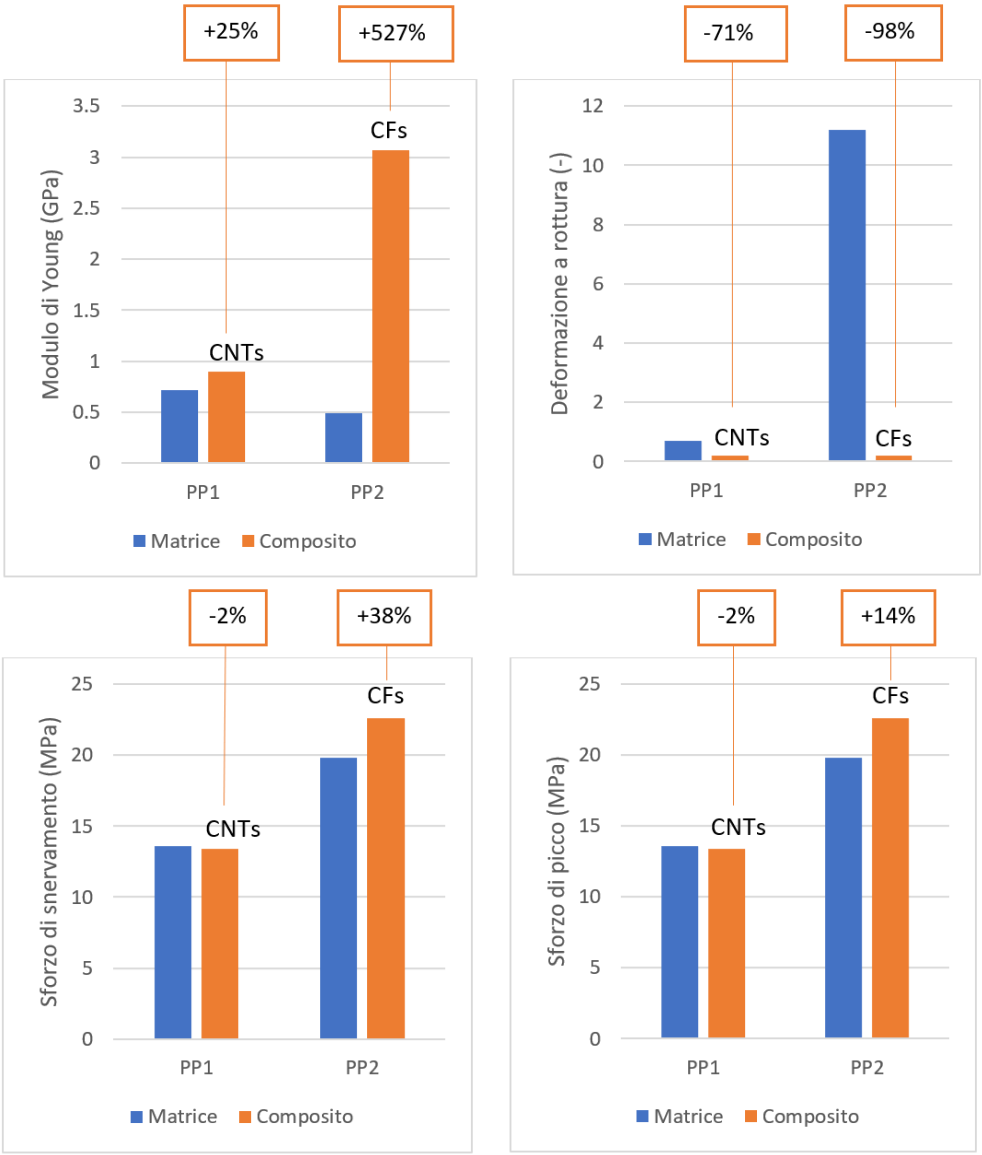

Figura 6.26 - Grafici riepilogativi dei risultati ottenuti nelle prove meccaniche.

6.2.2 Caratterizzazione elettrica

Analogamente a quanto presentato nel *Paragrafo 6.1.4*, vengono riportati i risultati delle misure di conducibilità eseguite con multimetro sui campioni stampati con FDM e sui provini realizzati con stampaggio a compressione (Tabella 6.16). In questo caso sono state effettuate anche misure di resistenza superficiale per unità di lunghezza.

Tabella 6.16 - Valori di resistività e di resistenza superficiale per unità di lunghezza individuati a partire da misure di resistenza effettuate su provini stampati con FDM e a compressione.

Materiale		*Resistività* $[\Omega \cdot m]$	*Conducibilità* $[S/m]$	*Resistenza superficiale per unità di lunghezza* $[k\Omega/cm]$
PP1/MWCNTs	Provini stampati a compressione da pellets	$8.7 \cdot 10^{-1}$	1.2	$1.6 \cdot 10^{1}$
	Provini stampati con FDM	F.S.		
PP2/CFs	Provini stampati a compressione da filamenti	F.S.		
	Provini stampati con FDM			

Dall'analisi dei dati, si osserva che stampando i materiali con tecnologia FDM si ottiene un comportamento elettrico totalmente isolante, anche nel caso del composito PP/MWCNTs, parzialmente conduttivo se stampato a compressione. Ciò potrebbe essere dovuto ad agglomerazione dei nanotubi di carbonio sopravvenuta durante l'estrusione del filamento in fase di stampa FDM.

Si osservi, inoltre, che confrontando i dati della Tabella 6.11 e della Tabella 6.16 si evidenzia un decadimento della conducibilità elettrica per il composito PP1/MWCNTs passando dalla misura effettuata sul filamento a quella effettuata sul provino stampato a compressione.

6.2.3 Caratterizzazione morfologica e microstrutturale

Osservazione al microscopio ottico

Nelle seguenti figure sono riportate le micrografie acquisite mediante microscopio ottico, relative alle sezioni trasversali rispetto all'asse dei provini stampati mediante tecnologia FDM.

Nello specifico, di seguito vengono riprodotte le immagini relative a PP1/MWCNTs, ottenute all'ingrandimento minimo di 50X e all'ingrandimento massimo di 500X (Figura 6.27).

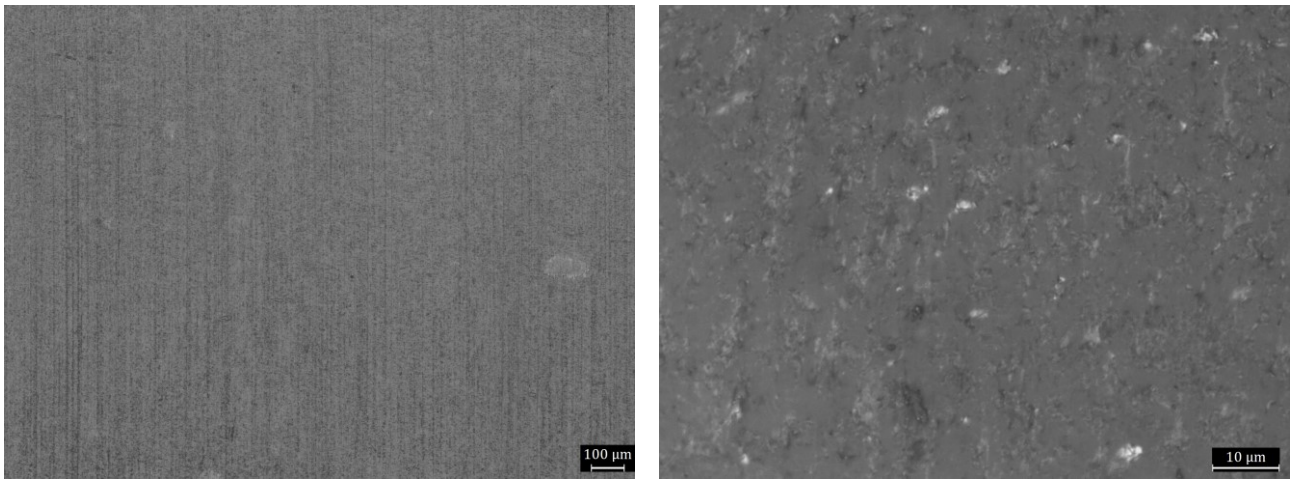

Figura 6.27 - Micrografie relative alle sezioni dei filamenti di PP1/MWCNTs ottenute con microscopio ottico ad ingrandimento di 50X (a sinistra) e 500X (a destra).

Si evidenzia una certa irregolarità nell'immagine ad ingrandimento massimo, attribuibile alla presenza del talco. Le zone di colore bianco potrebbero, invece, essere dovute alla presenza di agglomerati di nanotubi di carbonio.

In Figura 6.28 sono proposte le micrografie acquisite per il composito PP2/CFs, ottenute all'ingrandimento di 100X e all'ingrandimento massimo di 500X.

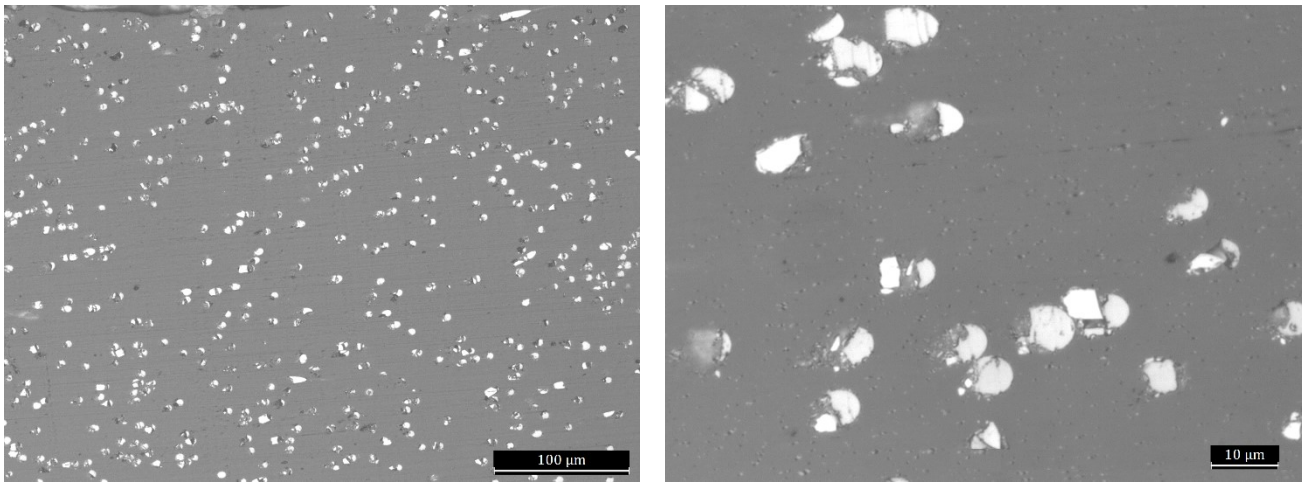

Figura 6.28 - Micrografie relative alle sezioni dei filamenti di PP2/CFs ottenute con microscopio ottico ad ingrandimento di 50X (a sinistra) e 500X (a destra).

E' possibile osservare la sezione delle fibre di carbonio di forma circolare o ellissoidale, dovuta alla deposizione dei filamenti con angolo alternato a ±45°, in quanto il processo di estrusione provoca, di norma ed in misura più o meno accentuata, un allineamento longitudinale delle fibre rispetto al filamento.

Osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM)

Di seguito sono riportate delle micrografie acquisite mediante microscopio elettronico a scansione (SEM), relative ai provini stampati con tecnologia FDM. In particolare, l'osservazione è stata condotta sulle superfici di frattura dei materiali PP1/MWCNTs e PP2/CFs.

In Figura 6.29(a) è possibile osservare i differenti layers depositati successivamente durante il processo di stampa FDM relativi al composito PP1/MWCNTs. Si noti la differenza di spessore relativa al primo strati, pari a 0.4 mm, doppia rispetto a tutti gli altri realizzati con spessore di 0.2 mm. Questo espediente si è reso necessario, come già specificato nel *Paragrafo 5.5*, al fine di ridurre l'adesione tra il provino depositato e il piano di deposizione. In Figura 6.29 (b) è invece possibile apprezzare la microstruttura della superficie di frattura del materiale, che, a seguito della prova a trazione, appare molto irregolare, con numerose porosità. Si riscontra, inoltre, la presenza di lamelle di talco, già identificate mediante analisi XRD nel Paragrafo 6.1.2.

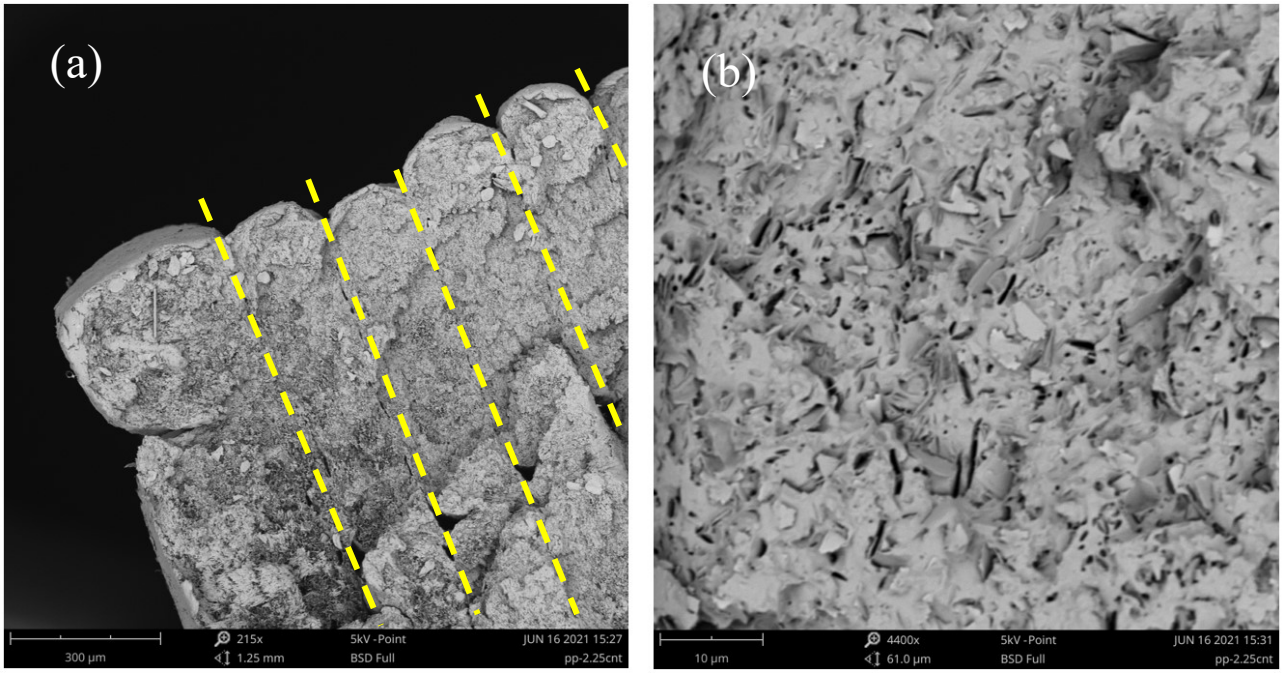

Figura 6.29 - Immagini SEM relative a PP1/MWCNTs. Le linee tratteggiate in giallo demarcano la suddivisione tra i vari strati.

Riguardo al composito PP2/CFs, in Figura 6.30 (a) si osserva anche in questo caso una microstruttura irregolare e discontinua, probabilmente dovuta allo sforzo di trazione applicato sui singoli filamenti durante la prova di trazione. Tale aspetto è visibile anche in Figura 6.30 (b), dove si nota la presenza dei singoli layers depositati. Ad ingrandimenti superiori (Figura 6.30 (c)) è anche possibile riscontrare che gran parte delle fibre sia giunta a rottura prima della frattura del composito subendo fenomeni di pull-out nella fase finale del processo di frattura, segno del corretto trasferimento degli sforzi all'interfaccia fibra-matrice, come tra l'altro evidenziato dagli ottimi risultati raggiunti nelle prove meccaniche (*Paragrafo 6.2.1*). Ingrandendo poi ulteriormente (Figura 6.30 (d)), si apprezzano anche le scanalature presenti sulla superficie delle singole fibre. E' inoltre possibile calcolare con precisione il diametro delle stesse, che risulta pari a circa 6.2 µm, in accordo con quanto rilevato nell'osservazione della sezione dei filamenti al microscopio ottico nel *Paragrafo 6.1.3*.

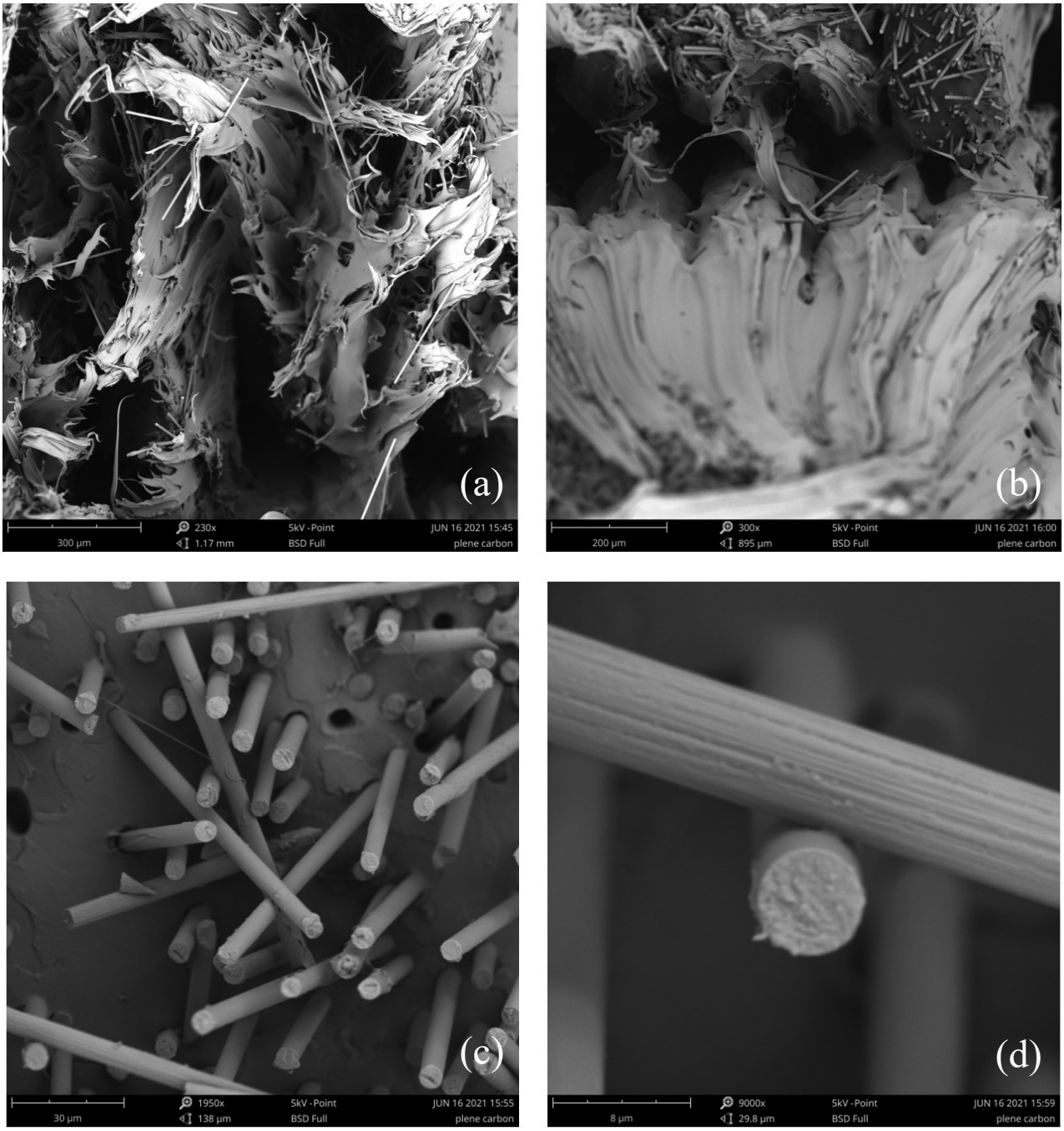

Figura 6.30 - Immagini SEM relative a PP2/CFs.

Misura della densità

Di seguito vengono riportati in Tabella 6.17 i risultati delle misure di densità effettuate sui campioni stampati mediante tecnologia FDM relativi ai materiali oggetto di studio.

Tabella 6.17 - Densità apparente dei campioni stampati con FDM rilevata attraverso picnometria.

Materiale	*Densità apparente [g/cm^3]*
PP1	0.9986
PP1/MWCNTs	0.9969
PP2	0.8986
PP2/CFs	0.9732

Dal confronto con i valori di densità ottenuti per il filamento (Tabella 6.10) non si riscontrano apprezzabili differenze, eccetto nel caso del PP2/CFs, la cui densità risulta più elevata di circa l'8% nei campioni stampati, avvicinandosi a quella dichiarata dal produttore (1 g/cm^3) . Ciò potrebbe essere dovuto all'eliminazione delle porosità interne inizialmente presenti nel filamento (Figura 6.17 e Figura 6.18) a seguito del processo di stampa FDM, come tra l'altro confermato dall'osservazione al microscopio ottico.

6.3 Caratterizzazione dei provini dopo funzionalizzazione laser

In Figura 6.31 sono mostrate le immagini relative ai provini di PP1/MWCNTs e PP2/CFs dopo funzionalizzazione con fascio laser. Si evidenzia la presenza della vernice conduttiva agli estremi di ciascuna traccia, in corrispondenza dei punti di posizionamento dei puntali del multimetro.

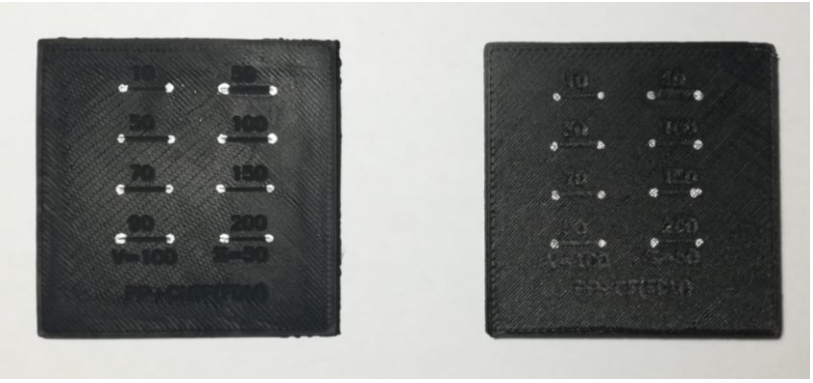

Figura 6.31 - Provini di PP1/MWCNTs e PP2/CFs dopo funzionalizzazione con fascio laser.

Di seguito vengono riportati i risultati delle misure di resistenza superficiale condotte sulle tracce realizzate su PP1/MWCNTs al variare della potenza (Tabella 6.18) e al variare della velocità di *scribing* (Tabella 6.19).

Tabella 6.18 - Misure di resistenza condotte su tracce realizzate su PP1/MWCNTs al variare della potenza.

Potenza applicata [%] (velocità costante = 100 mm/s)	*Resistenza superficiale per unità di lunghezza [kΩ/cm]*
10	111
50	47
70	44
90	42

Tabella 6.19 - Misure di resistenza condotte su tracce realizzate su PP1/MWCNTs al variare della velocità di scribing..

Velocità di scribing [mm/s] (Potenza costante = 50%)	*Resistenza superficiale per unità di lunghezza [kΩ/cm]*
50	23
100	55
150	97
200	132

Vengono, inoltre, riportati i dati di resistenza ottenuti per il composito PP2/CFs su tracce realizzate al variare della potenza (Tabella 6.20) e al variare della velocità di *scribing* (Tabella 6.21).

Tabella 6.20 - Misure di resistenza condotte su tracce realizzate su PP2/CFs al variare della potenza.

Potenza applicata [%] (velocità costante = 100 mm/s)	*Resistenza superficiale per unità di lunghezza [kΩ/cm]*
10	50
50	176
70	F.S.
90	F.S.

Tabella 6.21 - Misure di resistenza condotte su tracce realizzate su PP2/CFs al variare della velocità di scribing.

Velocità di scribing [mm/s] (Potenza costante = 50%)	*Resistenza superficiale per unità di lunghezza [kΩ/cm]*
50	7.4
100	F.S.
150	F.S.
200	31

I seguenti grafici pongono a confronto gli andamenti della resistenza superficiale rispetto a potenza applicata (Figura 6.32) e velocità di *scribing* (Figura 6.33) per PP1/MWCNTs e PP2/CFs.

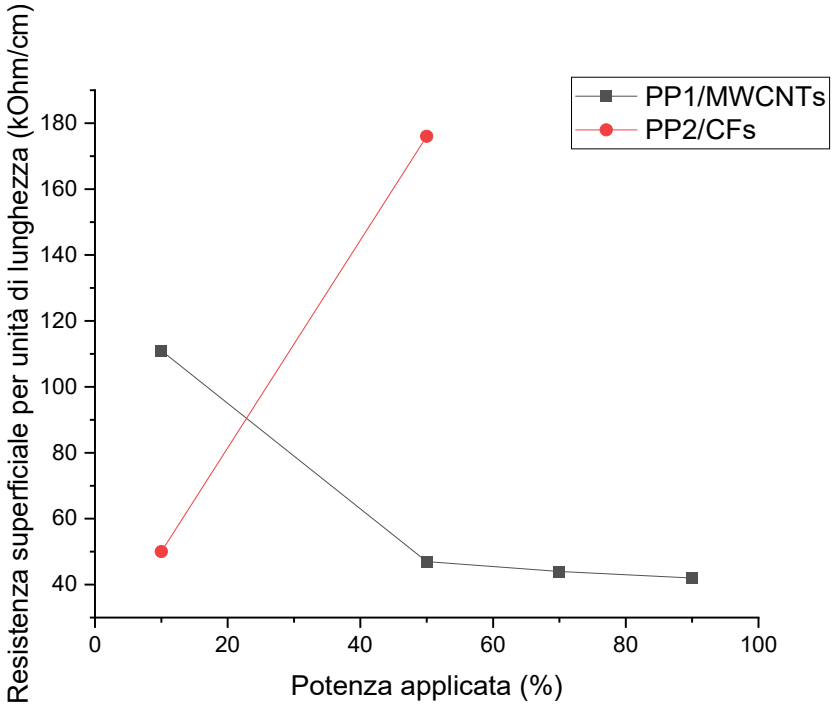

Figura 6.32 - Andamento della resistenza superficiale per unità di lunghezza al variare della potenza applicata, mantenendo velocità di scribing costante pari a 100 mm/s.

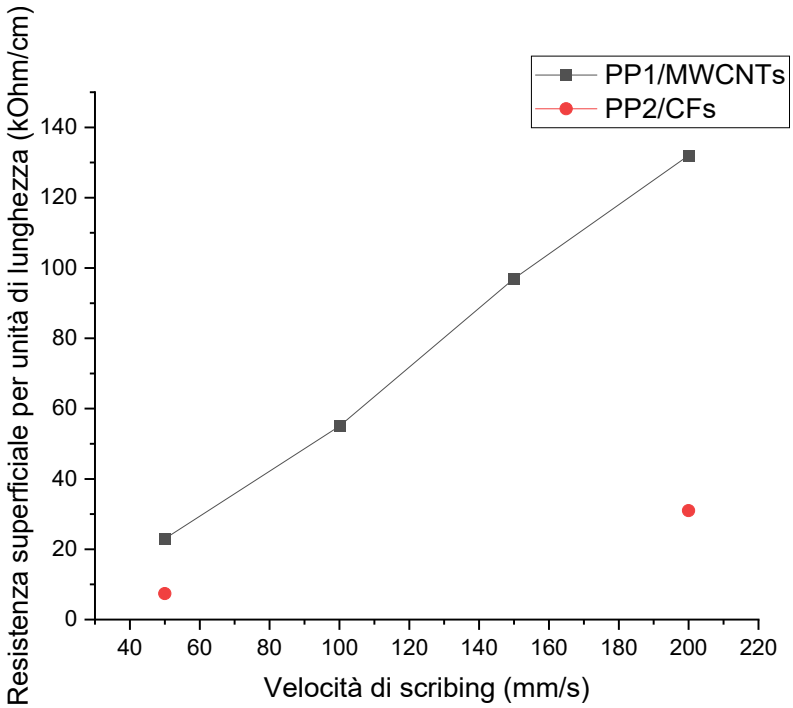

Figura 6.33 - Andamento della resistenza superficiale per unità di lunghezza al variare della velocità di scribing, mantenendo potenza applicata costante pari al 50%.

I risultati ottenuti per il composito PP1/MWCNTs mostrano un andamento conforme a quello evidenziato nei precedenti studi presenti in letteratura. In particolare, risulta evidente una riduzione

della resistenza misurata sulle tracce all'aumentare della potenza applicata e al diminuire della velocità di *scribing*.
I risultati ottenuti sul composito PP2/CFs appaiono di difficile interpretazione. Infatti, nel caso del composito PP2/CFs si nota un andamento opposto in riferimento all'aumento di resistenza riscontrato all'aumentare della potenza applicata. Inoltre, risulta singolare l'andamento della resistenza rilevato al variare della velocità di *scribing*, in quanto a velocità medio-alte (100 e 150 mm/s) le tracce si mostrano completamente isolanti (valore fuori scala), per poi tornare a un valore di resistenza minore nel caso di velocità ancora superiori (200 mm/s). Possibili spiegazioni potrebbero essere attribuibili alla ridotta quantità di fillers introdotta e a disomogeneità strutturali presenti sulla superficie del campione realizzato, ma anche a fattori inerenti allo stesso processo di fabbricazione. Infatti, la stampa FDM allinea in modo marcato le fibre nella direzione di deposizione del filamento, disturbando la normale formazione di percorsi conduttivi all'interno del composito, come osservabile nella seguente immagine acquisita allo stereomicroscopio (Figura 6.34).

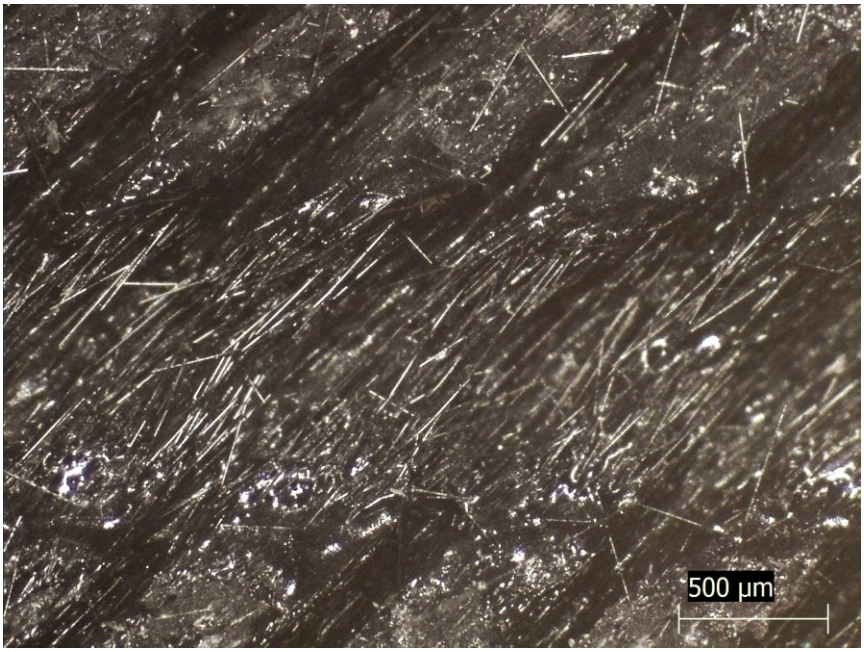

Figura 6.34 - Immagine acquisita mediante stereomicroscopio relativa a PP2/CFs trattato con potenza = 50% e velocità di scribing = 150 mm/s.

Comunque, la combinazione migliore tra le condizioni testate, in termini di minore resistenza raggiunta, è stata conseguita in entrambi i casi per velocità di *scribing* di 50 mm/s e potenza al 50%. Le resistenze misurate sono state pari a 23 kΩ/cm e 7.4 kΩ/cm, rispettivamente, per PP1/MWCNTs e PP2/CFs.

La funzionalizzazione dei provini effettuata intende essere uno studio preliminare volto a verificare l'andamento generale della resistenza elettrica al variare dei parametri di potenza e velocità. Sulla base dei dati ottenuti, si può dunque restringere il campo dei valori dei parametri più promettenti per una futura ottimizzazione delle tracce laser, prendendo anche in considerazione la possibilità di ripetere più volte il passaggio del laser sulla pista. In tal modo, con buona probabilità, sarà possibile conseguire valori di resistenza superficiale per unità di lunghezza uguali o inferiori a 1 kΩ/cm, valori completamente adeguati per applicazioni industriali.

7. Conclusioni

Il presente elaborato di tesi è stato incentrato sui seguenti aspetti fondamentali:

1) Studio della processabilità con tecnologia FDM di due diverse tipologie di polipropilene e dei relativi compositi realizzati mediante l'addizione di nanotubi e fibre di carbonio;
2) Caratterizzazione delle proprietà meccaniche ed elettriche ottenute, effettuando un'indagine comparativa tra i materiali utilizzati;
3) Funzionalizzazione mediante irraggiamento con laser sui materiali compositi ottenuti a seguito della stampa FDM, ai fini della realizzazione di tracce conduttive.

Nella parte introduttiva di questa tesi, dopo una disamina sullo stato dell'arte relativo alla tecnica di stampa FDM, con un'ampia indegine sui parametri più significativi, l'analisi della letteratura si è focalizzata sull'approfondimento delle proprietà dei compositi additivati con fillers carboniosi. Successivamente, è stata descritta la tecnica di funzionalizzazione superficiale dei compositi mediante irraggiamento con fascio laser, prendendo in esame i risultati sino ad ora riportati in letteratura.

Lo studio sperimentale ha riguardato inizialmente la caratterizzazione dei materiali utilizzati per la stampa FDM. Sulla base di tali indagini è possibile formulare le seguenti considerazioni:

- Le analisi DSC, XRD e FTIR indicano come i pellets di PP1 (*Hostacom*) siano costituiti da un blend di polipropilene e polietilene ad alta densità (HDPE). Inoltre, mediante analisi TG e XRD, è stata riscontrata la presenza di talco come fase minerale riempitiva in misura pari a circa il 12 wt.%. Il grado di cristallinità del materiale si è attestato su valori elevati, corrispondenti a circa il 73-74%.
- Il filamento P-Lene 4 (PP2) è costituito da polipropilene, senza aggiunta di ulteriori fillers (eccetto il carbon black, con funzione di pigmento). Il grado di cristallinità del materiale individuato mediante XRD si è attestato su valori medi, corrispondenti a circa il 37%. Tuttavia, a seguito di ricristallizzazione controllata, è plausibile che il grado di cristallinità possa crescere sino al 61%, come evidenziato dagli output dell'analisi DSC.
- La carica di nanotubi di carbonio nel composito PP1/MWCNTs esercita un'azione di stabilizzazione termica in atmosfera inerte, mentre in aria sortisce un effetto opposto, probabilmente causato dalla presenza di impurezze e difetti strutturali sulla superficie dei nanotubi. Inoltre, i fillers hanno indotto un aumento del grado di cristallinità del polimero, che si attesta all'81-83%. Infine, la resistività del filamento è risultata pari a circa $9.7 \cdot 10^3\ \Omega \cdot$ m.
- Nel filamento di composito P-Lene Carbon (PP2/CFs) è stata rilevata una quantità di fibre di carbonio pari al 15 wt.%. Tali fibre, sia in atmosfera inerte che in atmosfera ossidante, hanno conferito una maggiore stabilità termica alla matrice. Il grado di cristallinità a seguito di ricristallizzazione controllata (ottenuta a seguito dell'analisi DSC) risulta pari al 67%. Infine, il filamento ha mostrato comportamento elettrico isolante.

Successivamente, i diversi materiali sono stati stampati con tecnologia FDM. Si è riscontrata una certa difficoltà nel regolare l'adesione tra il primo strato depositato e il piano di deposizione, superabile variando i parametri di processo relativi al primo layer, quali velocità di deposizione, larghezza del filamento depositato, velocità ventola di raffreddamento e distanza di offset durante il

livellamento. Inoltre, si è riscontrata una certa dipendenza dell'adesione dalla geometria e dalle dimensioni dei campioni.

La caratterizzazione dei campioni realizzati mediante FDM ha fornito i seguenti risultati:

- Le prove di trazione hanno mostrato una riduzione della duttilità nel composito PP1/MWCNTs rispetto alla matrice PP1, con un aumento del modulo elastico di circa il 25% e una diminuzione della deformazione a rottura pari al 71%. Lo sforzo di picco è rimasto sostanzialmente invariato (riduzione minore del 2%).
- Nel caso del composito PP2/CFs, rispetto alla matrice non rinforzata, si è riscontrato un notevole aumento del modulo di Young (di oltre il 527%), nonché un aumento della resistenza allo snervamento e alla trazione, pari, rispettivamente al 38% e al 14%. La deformazione a rottura ha invece subito una riduzione di circa il 98%. Il miglioramento delle prestazioni meccaniche è altresì testimoniato dall'osservazione del micrografie SEM delle superfici di frattura, in cui si evidenzia un adeguato legame all'interfaccia fibra-matrice.
- Il materiale stampato con tecnologia FDM utilizzando il filamento di PP1/MWCNTs è risultato completamente isolante, nonostante il suddetto filamento sia conduttivo. Ciò potrebbe esser attribuito a fenomeni di agglomerazione dei nanotubi che intervengono durante il processo di stampa. D'altra parte, la microstruttura dei campioni PP1/MWCNTs ottenuti mediante FDM si è mostrata irregolare, probabilmente a causa della presenza delle lamelle di talco e di agglomerati di nanotubi.
- Il composito PP2/CFs è risultato totalmente isolante a seguito della stampa FDM, analogamente al relativo filamento.
- La densità dei campioni prodotti mediante FDM è risultata analoga a quella misurata sui filamenti, ad eccezione del PP2/CFs, dove si è manifestato un aumento dovuto alla riduzione delle porosità, osservabile anche attraverso microscopia ottica.

Mediante un trattamento di funzionalizzazione condotto utilizzando un raggio laser sono state realizzate piste conduttive sulla superficie dei compositi PP1/MWCNTs e PP2/CFs prodotti mediante FDM. Nel caso del composito PP1/MWCNTs si è riscontrata una diminuzione di resistenza all'aumentare della potenza applicata e al diminuire della velocità di *scribing*. Di contro, e contrariamente a quanto si può desumere dalla letteratura esistente, nel caso del composito PP2/CFs si è riscontrato un andamento opposto poiché l'aumento di potenza del laser ha causato un aumento di resistenza della pista conduttiva.

La migliore combinazione dei parametri di processo di funzionalizzazione laser, in termini di minore resistenza raggiunta, è risultata essere la medesima per entrambi i materiali: velocità di *scribing* di 50 mm/s e potenza al 50%. Le resistenze misurate sono state pari a 23 kΩ/cm e 7.4 kΩ/cm, rispettivamente, per PP1/MWCNTs e PP2/CFs. La funzionalizzazione dei provini effettuata in questo lavoro di tesi vuole essere uno studio preliminare volto a verificare l'andamento generale della resistenza elettrica superficiale al variare dei parametri di potenza e velocità. I valori di resistenza delle piste laser ottenuti appaiono incoraggianti, e sicuramente migliorabili mediante un'ulteriore ottimizzazione dei parametri di processo.

Bibliografia

[1] A. Caradonna, C. Badini, E. Padovano, A. Veca, E. De Meo, and M. Pietroluongo, "Laser treatments for improving electrical conductivity and piezoresistive behavior of polymer-carbon nanofiller composites," *Micromachines*, vol. 10, no. 1, 2019, doi: 10.3390/mi10010063.

[2] F. Cesano, M. J. Uddin, A. Damin, and D. Scarano, "Multifunctional conductive paths obtained by laser processing of non-conductive carbon nanotube/polypropylene composites," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 3, pp. 1–16, 2021, doi: 10.3390/nano11030604.

[3] F. M. Mwema and E. T. Akinlabi, *Fused Deposition Modeling Strategies for Quality Enhancement*. 2020.

[4] L. J. Love *et al.*, "The importance of carbon fiber to polymer additive manufacturing," *J. Mater. Res.*, vol. 29, no. 17, pp. 1893–1898, 2014, doi: 10.1557/jmr.2014.212.

[5] O. Diegel, A. Nordin, and D. Motte, *A Practical Guide to Design for Additive Manufacturing*. 2020.

[6] S. M. and T. K. K. Manu Srivastava, Sandeep Rathee, *Additive Manufacturing Fundamentals and Advancements*, vol. 11, no. 3. 2020.

[7] Granta Design Limited, "CES EduPack software." Cambridge, 2019.

[8] "Sheet Lamination | Siemens Digital Industries." https://www.plm.automation.siemens.com/global/it/our-story/glossary/sheet-lamination/55512 (accessed Jun. 03, 2021).

[9] H. T. Black, M. C. Celina, and J. R. Mcelhanon, "Additive Manufacturing of Polymers : Materials Opportunities and Emerging Applications," no. April, 2016.

[10] Q. Sun, G. M. Rizvi, C. T. Bellehumeur, and P. Gu, "Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 14, no. 2, pp. 72–80, 2008, doi: 10.1108/13552540810862028.

[11] I. S. Reddy Bathula, "3D Printing for Foot," *MOJ Proteomics Bioinforma.*, vol. 5, no. 6, pp. 165–169, 2017, doi: 10.15406/mojpb.2017.05.00176.

[12] S. Wickramasinghe, T. Do, and P. Tran, "FDM-Based 3D printing of polymer and associated composite: A review on mechanical properties, defects and treatments," *Polymers (Basel).*, vol. 12, no. 7, pp. 1–42, 2020, doi: 10.3390/polym12071529.

[13] I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, *Directed Energy Deposition Processes. In: Additive Manufacturing Technologies*. 2015.

[14] M. Lay, N. L. N. Thajudin, Z. A. A. Hamid, A. Rusli, M. K. Abdullah, and R. K. Shuib, "Comparison of physical and mechanical properties of PLA, ABS and nylon 6 fabricated using fused deposition modeling and injection molding," *Compos. Part B Eng.*, vol. 176, no. July, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107341.

[15] L. Franceschetti, "AM di PA/CF e funzionalizzazione laser di tracce conduttive," Politecnico di Torino, 2019.

[16] F. Ning, W. Cong, J. Qiu, J. Wei, and S. Wang, "Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling," *Compos. Part B Eng.*, vol. 80, pp. 369–378, 2015, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.06.013.

[17] M. Spoerk, C. Holzer, and J. Gonzalez-Gutierrez, "Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 12, pp. 1–16, 2020, doi: 10.1002/app.48545.

[18] A. Dey and N. Yodo, "A systematic survey of FDM process parameter optimization and their influence on part characteristics," *J. Manuf. Mater. Process.*, vol. 3, no. 3, 2019, doi: 10.3390/jmmp3030064.

[19] P. Cain, "Selecting the optimal shell and infill parameters for FDM 3D printing | Hubs." https://www.hubs.com/knowledge-base/selecting-optimal-shell-and-infill-parameters-fdm-3d-printing/ (accessed May 21, 2021).

[20] T. J. Gordelier, P. R. Thies, L. Turner, and L. Johanning, "Optimising the FDM additive manufacturing process to achieve maximum tensile strength: a state-of-the-art review," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 25, no. 6, pp. 953–971, 2019, doi: 10.1108/RPJ-07-2018-0183.

[21] A. Dey and N. Yodo, "A systematic survey of FDM process parameter optimization and their influence on part characteristics," *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, vol. 3, no. 3. MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute, p. 64, Sep. 01, 2019, doi: 10.3390/jmmp3030064.

[22] A. W. Gebisa and H. G. Lemu, "Investigating effects of Fused-deposition modeling (FDM) processing parameters on flexural properties of ULTEM 9085 using designed experiment," *Materials (Basel).*, vol. 11, no. 4, pp. 1–23, 2018, doi: 10.3390/ma11040500.

[23] O. Diegel, S. Singamneni, B. Huang, and I. Gibson, "Getting rid of the wires: Curved layer fused deposition modeling in conductive polymer additive manufacturing," *Key Eng. Mater.*, vol. 467–469, pp. 662–667, 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.467-469.662.

[24] B. Wittbrodt and J. M. Pearce, "The effects of PLA color on material properties of 3-D printed components," *Addit. Manuf.*, vol. 8, pp. 110–116, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.addma.2015.09.006.

[25] A. K. Sood, R. K. Ohdar, and S. S. Mahapatra, "Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 1, pp. 287–295, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.matdes.2009.06.016.

[26] M. Lorenzo-Bañuelos, A. Díaz, and I. I. Cuesta, "Influence of raster orientation on the determination of fracture properties of polypropylene thin components produced by additive manufacturing," *Theor. Appl. Fract. Mech.*, vol. 107, no. February, 2020, doi: 10.1016/j.tafmec.2020.102536.

[27] O. A. González-Estrada, A. Pertuz, and J. Quiroga, "Evaluation of tensile properties and damage of continuous fibre reinforced 3D-printed parts," *Key Eng. Mater.*, vol. 774 KEM, pp. 161–166, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.774.161.

[28] E. V. de Toro, J. C. Sobrino, A. M. Martínez, V. M. Eguía, and J. A. Pérez, "Investigation of a short carbon fibre-reinforced polyamide and comparison of two manufacturing processes: Fused Deposition Modelling (FDM) and polymer injection moulding (PIM)," *Materials (Basel).*, vol. 13, no. 3, 2020, doi: 10.3390/ma13030672.

[29] A. Pandzic, D. Hodzic, and A. Milovanovic, "Effect of infill type and density on tensile properties of pla material for fdm process," *Ann. DAAAM Proc. Int. DAAAM Symp.*, vol. 30, no. 1, pp. 545–554, 2019, doi: 10.2507/30th.daaam.proceedings.074.

[30] H. Rezayat, W. Zhou, A. Siriruk, D. Penumadu, and S. Babu, "Structure-mechanical property relationship in fused deposition modelling," *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 31, no. 8, pp. 895–903, Jun. 2015, doi: 10.1179/1743284715Y.0000000010.

[31] F. Rayegani and G. C. Onwubolu, "Fused deposition modelling (fdm) process parameter prediction and optimization using group method for data handling (gmdh) and differential evolution (de)," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 73, no. 1–4, pp. 509–519, Apr. 2014, doi: 10.1007/s00170-014-5835-2.

[32] M. L. Dezaki and M. K. A. Mohd Ariffin, "The effects of combined infill patterns on mechanical properties in fdm process," *Polymers (Basel).*, vol. 12, no. 12, pp. 1–20, 2020, doi: 10.3390/polym12122792.

[33] M. Adithan, "Production cost Estimation," in *Process Planning and Cost Estimation*, no. 129, 2007, pp. 129–150.

[34] D. G. R. William D. Callister, *Fundamentals of materials science and engineering: an*

integrated approach, 4th ed. John Wiley & Sons, 2012.
[35] M. Groover, *Fundementals of Modern Manufacturing Materials,Processes and Systems*. 2010.
[36] C. Badini, *Materiali compositi per l'ingegneria*. 2018.
[37] N. Forintos and T. Czigany, "Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: Electrical properties of the reinforcing carbon fibers – A short review," *Compos. Part B Eng.*, vol. 162, no. October 2018, pp. 331–343, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.10.098.
[38] T. K. Dr Elmar Witten, "Composites Market Report 2014," 2017.
[39] S.-J. Park, *Carbon Fibers*, Second Edi. 2018.
[40] T. K. Das, P. Ghosh, and N. C. Das, "Preparation, development, outcomes, and application versatility of carbon fiber-based polymer composites: a review," *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 2, no. 2, pp. 214–233, 2019, doi: 10.1007/s42114-018-0072-z.
[41] M. L. Minus and S. Kumar, "The processing, properties, and structure of carbon fibers," *Jom*, vol. 57, no. 2, pp. 52–58, 2005, doi: 10.1007/s11837-005-0217-8.
[42] D. D. L. . Chung, *Carbon Fiber Composites*. 1994.
[43] M. Loos, *Carbon Nanotube Reinforced Composites: CNT Polymer Science and Technology*. Elsevier Science & Technology Books, 2014.
[44] B. P. Grady, *Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications : Manufacture, Properties, and Applications*. 2011.
[45] D. U. Zuru, "Theoretical model for the design and preparation of a CNT–ursonic acid drug matrix as HIV-gp120 entry inhibitor," *Sci. African*, vol. 6, no. September, 2019, doi: 10.1016/j.sciaf.2019.e00177.
[46] S. Chand, "Carbon fibers for composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 6, pp. 1303–1313, 2000, doi: 10.1023/A:1004780301489.
[47] M. Zoghi, H. Estrada, and L. Lee, "FRP Composite Constituent Materials," in *The International Handbook of FRP Composites in Civil Engineering*, CRC Press, 2013, pp. 31–50.
[48] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun'ko, "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 9, pp. 1624–1652, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.02.038.
[49] K. Subramaniam and G. Heinrich, "Carbon Nanotubes Rubber Composites," in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, 2015, pp. 310–315.
[50] W. Zhang, A. A. Dehghani-Sanij, and R. S. Blackburn, "Carbon based conductive polymer composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 10, pp. 3408–3418, 2007, doi: 10.1007/s10853-007-1688-5.
[51] S. M. Sze, *Dispositivi a semiconduttore*. 1991.
[52] E. Forster, "Electrical Conduction Mechanism in Carbon Filled Polymers," *IEEE Trans. Power Appar. Syst.*, vol. PAS-90, no. 3, pp. 913–916, May 1971, doi: 10.1109/TPAS.1971.292830.
[53] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 10, pp. 1486–1498, 2009, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
[54] S. Xu, O. Rezvanian, K. Peters, and M. A. Zikry, "Tunneling effects and electrical conductivity of CNT polymer composites," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 1304, pp. 50–56, 2011, doi: 10.1557/opl.2011.606.
[55] V. Kumar and A. Rawal, "Tuning the electrical percolation threshold of polymer nanocomposites with rod-like nanofillers," *Polymer (Guildf).*, vol. 97, pp. 295–299, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.05.041.
[56] B. A. Newcomb, "Processing, structure, and properties of carbon fibers," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 91, no. October, pp. 262–282, 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.10.018.

[57] M. L. Clingerman, J. A. King, K. H. Schulz, and J. D. Meyers, "Evaluation of electrical conductivity models for conductive polymer composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, no. 6, pp. 1341–1356, 2002, doi: 10.1002/app.10014.

[58] Y. Zare and K. Y. Rhee, "Simulation of percolation threshold, tunneling distance, and conductivity for carbon nanotube (CNT)-reinforced nanocomposites assuming effective CNT concentration," *Polymers (Basel).*, vol. 12, no. 1, 2020, doi: 10.3390/polym12010114.

[59] Y. Zare and K. Y. Rhee, "Expression of characteristic tunneling distance to control the electrical conductivity of carbon nanotubes-reinforced nanocomposites," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 6, pp. 15996–16005, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.10.037.

[60] U. Kalsoom, P. N. Nesterenko, and B. Paull, "Recent developments in 3D printable composite materials," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 65, pp. 60355–60371, 2016, doi: 10.1039/c6ra11334f.

[61] S. H. R. Sanei and D. Popescu, "3D-Printed Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites: A Systematic Review," *J. Compos. Sci.*, vol. 4, no. 3, p. 98, 2020, doi: 10.3390/jcs4030098.

[62] H. L. Tekinalp *et al.*, "Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 105, pp. 144–150, 2014, doi: 10.1016/j.compscitech.2014.10.009.

[63] J. Girdis, M. McCaffrey, and G. Proust, "Additive Manufacturing of Carbon Fiber and Graphene – Polymer Composites using the technique of Fused Deposition Modelling.," *Solid Free. Fabr. 2016 Proc. 27th Annu. Int. Solid Free. Fabr. Symp. - An Addit. Manuf. Conf. SFF 2016*, no. 2010, pp. 864–870, 2016.

[64] B. Krause and P. Pötschke, "Electrical and thermal conductivity of polypropylene filled with combinations of carbon fillers," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1779, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1063/1.4965494.

[65] H. K. Sezer and O. Eren, "FDM 3D printing of MWCNT re-inforced ABS nano-composite parts with enhanced mechanical and electrical properties," *J. Manuf. Process.*, vol. 37, no. December 2017, pp. 339–347, 2019, doi: 10.1016/j.jmapro.2018.12.004.

[66] N.-V. Stanciu, F. Stan, C. Fetecau, and F. Susac, "On the Feasibility of Printing 3D Composite Objects Based on Polypropylene/Multi-walled Carbon Nanotubes," *MATEC Web Conf.*, vol. 290, p. 03017, 2019, doi: 10.1051/matecconf/201929003017.

[67] L. Yang *et al.*, "Effects of carbon nanotube on the thermal, mechanical, and electrical properties of PLA/CNT printed parts in the FDM process," *Synth. Met.*, vol. 253, no. April, pp. 122–130, 2019, doi: 10.1016/j.synthmet.2019.05.008.

[68] K. Gnanasekaran *et al.*, "3D printing of CNT- and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling," *Appl. Mater. Today*, vol. 9, pp. 21–28, 2017, doi: 10.1016/j.apmt.2017.04.003.

[69] A. Caradonna, F. Tagliafierro, A. Veca, and C. Badini, "Laser printing of conductive tracks with extremely low electrical resistance on polymer–carbon nanotubes composite: An optimization study of laser setup parameters by design of experiment approach," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 9, pp. 1485–1493, 2018, doi: 10.1002/pen.24717.

[70] F. Cesano *et al.*, "Structure and properties of metal-free conductive tracks on polyethylene/multiwalled carbon nanotube composites as obtained by laser stimulated percolation," *Carbon N. Y.*, vol. 61, pp. 63–71, 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.04.066.

[71] C. J. Long *et al.*, "Giant surface conductivity enhancement in a carbon nanotube composite by ultraviolet light exposure," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 35, pp. 23230–23235, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b04522.

[72] F. Lupone, E. Padovano, A. Veca, L. Franceschetti, and C. Badini, "Innovative processing route combining fused deposition modelling and laser writing for the manufacturing of multifunctional polyamide/carbon fiber composites," *Mater. Des.*, vol. 193, no. May 2021, 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.108869.

[73] M. Ozdemir and H. Sadikoglu, "A new and emerging technology: Laser-induced surface modification of polymers," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 9, no. 4, pp. 159–167, 1998, doi: 10.1016/S0924-2244(98)00035-1.

[74] M. Zecchina, Adriano; Bardelli, Fabrizio; Bertarione, Serena; Caputo, Giuseppe; Castelli, Paolo; Cesano, Federico; Civera, Pierluigi; Demarchi, Danilo; Galli, Roberta; Innocenti, Cianfranco; Carano, Domenica; Veca, Antonino; Zanetti, "Process for producing conductive and/or piezoresistive traces on a polymeric substrate," 2012.

[75] M. Gebler, A. J. M. Schoot Uiterkamp, and C. Visser, "A global sustainability perspective on 3D printing technologies," *Energy Policy*, vol. 74, no. C, pp. 158–167, 2014, doi: 10.1016/j.enpol.2014.08.033.

[76] M. Spoerk, F. Arbeiter, I. Raguž, C. Holzer, and J. Gonzalez-Gutierrez, "Mechanical recyclability of polypropylene composites produced by material extrusion-based additive manufacturing," *Polymers (Basel).*, vol. 11, no. 8, 2019, doi: 10.3390/polym11081318.

[77] O. S. Carneiro, A. F. Silva, and R. Gomes, "Fused deposition modeling with polypropylene," *Mater. Des.*, vol. 83, pp. 768–776, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.06.053.

[78] M. Spoerk *et al.*, "Optimisation of the adhesion of polypropylene-based materials during extrusion-based additive manufacturing," *Polymers (Basel).*, vol. 10, no. 5, 2018, doi: 10.3390/polym10050490.

[79] BSI Standards Publication Plastics, "Determination of tensile properties Part 2 : Test conditions for moulding and extrusion plastics," 2012.

[80] D. Li, L. Zhou, X. Wang, L. He, and X. Yang, "Effect of Crystallinity of Polyethylene with Different Densities on Breakdown Strength and Conductance Property," 2019.

[81] J. H. Lin *et al.*, "Preparation and compatibility evaluation of polypropylene/high density polyethylene polyblends," *Materials (Basel).*, vol. 8, no. 12, pp. 8850–8859, 2015, doi: 10.3390/ma8125496.

[82] G. Madhu, H. Bhunia, P. K. Bajpai, and V. Chaudhary, "Mechanical and morphological properties of high density polyethylene and polylactide blends," *J. Polym. Eng.*, vol. 34, no. 9, pp. 813–821, 2014, doi: 10.1515/polyeng-2013-0174.

[83] C. Aumnate, N. Rudolph, and M. Sarmadi, "Recycling of polypropylene/polyethylene blends: Effect of chain structure on the crystallization behaviors," *Polymers (Basel).*, vol. 11, no. 9, 2019, doi: 10.3390/polym11091456.

[84] S. L. Kodjie, L. Li, B. Li, W. Cai, C. Y. Li, and M. Keating, "Morphology and crystallization behavior of HDPE/CNT nanocomposite," *J. Macromol. Sci. - Phys.*, vol. 45 B, no. 2, pp. 231–245, 2006, doi: 10.1080/00222340500522299.

[85] I. Amer, "Molecular weight effects on crystallization of polypropylene," University of Stellenbosch, 2011.

[86] T. Furukawa *et al.*, "Molecular structure, crystallinity and morphology of polyethylene/ polypropylene blends studied by Raman mapping, scanning electron microscopy, wide angle X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry," 2006. doi: 10.1295/polymj.PJ2006056.

[87] R. Paukkeri and A. Lehtinen, "Thermal behaviour of polypropylene fractions: 2. The multiple melting peaks," *Polymer (Guildf).*, vol. 34, no. 19, pp. 4083–4088, 1993, doi: 10.1016/0032-3861(93)90670-6.

[88] Y. Xiaochun, Y. Youhua, F. Yanhong, Z. Guizhen, and W. Jinsong, "Preparation and characterization of carbon fiber/polypropylene composites via a tri-screw in-line compounding and injection molding," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 37, no. 8, pp. 3861–3872, 2018, doi: 10.1002/adv.22169.

[89] C. L. Huang, C. W. Lou, C. F. Liu, C. H. Huang, X. M. Song, and J. H. Lin, "Polypropylene/graphene and polypropylene/carbon fiber conductive composites: Mechanical, crystallization and electromagnetic properties," *Appl. Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 1196–

1210, 2015, doi: 10.3390/app5041196.

[90] A. Frache and G. Camino, *Degradazione, stabilizzazione e ritardo alla fiamma di polimeri*. 2012.

[91] S. P. Su, Y. H. Xu, and C. A. Wilkie, "Thermal degradation of polymer-carbon nanotube composites," in *Polymer-Carbon Nanotube Composites: Preparation, Properties and Applications*, Elsevier Ltd, 2011, pp. 482–510.

[92] Nanocyl SA, "Safety Data Sheet - EU generic - NC7000™| V14," 2019.

[93] E. Jakab and M. Omastová, "Thermal decomposition of polyolefin/carbon black composites," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 74, no. 1–2, pp. 204–214, 2005, doi: 10.1016/j.jaap.2005.02.001.

[94] NETZSCH - Analisi & Prove, "Carbon Black." Accessed: May 07, 2021. [Online]. Available: https://www.netzsch-thermal-analysis.com/it/commercial-testing/translate-to-italian-glossary/nero-di-carbonio-carbon-black/.

[95] P. Tranchard, S. Duquesne, F. Samyn, B. Estèbe, and S. Bourbigot, "Kinetic analysis of the thermal decomposition of a carbon fibre-reinforced epoxy resin laminate," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 126, no. May, pp. 14–21, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.07.002.

[96] J. Yang, M. Gao, H. Zhao, S. Liu, M. Hu, and S. Xie, "Space charge characteristics of polypropylene modified by rare earth nucleating agent for β crystallization," *Materials (Basel).*, vol. 12, no. 1, pp. 1–13, 2018, doi: 10.3390/ma12010042.

[97] P. Niu, B. Liu, X. Wei, X. Wang, and J. Yang, "Study on mechanical properties and thermal stability of polypropylene/hemp fiber composites," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 30, no. 1, pp. 36–44, 2011, doi: 10.1177/0731684410383067.

[98] S. R. Dhakate *et al.*, "Excellent mechanical properties of carbon fiber semi-aligned electrospun carbon nanofiber hybrid polymer composites," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 43, pp. 36715–36722, 2016, doi: 10.1039/c6ra02672a.

[99] M. Doumeng *et al.*, "A comparative study of the crystallinity of polyetheretherketone by using density, DSC, XRD, and Raman spectroscopy techniques," *Polym. Test.*, vol. 93, no. May 2020, 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106878.

[100] M. R. Jung *et al.*, "Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 127, no. December 2017, pp. 704–716, 2018, doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.12.061.

[101] E. Andreassen, "Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene," pp. 320–328, 1999, doi: 10.1007/978-94-011-4421-6_46.