

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Sviluppo di formulazioni a base polipropilene con funzionalità  
di ritardo alla fiamma per stampa 3D**



**Relatori**

prof. Alberto Frache  
prof.ssa Rossella Arrigo

**Candidato**  
Michele Bertolino

Ottobre 2019



# Indice

Ringraziamenti

1. Introduzione .....	1
2. Stato dell'arte .....	2
2.1. Tecnica FDM .....	2
2.1.1. Materiali disponibili per stampa FDM .....	3
2.1.2. Il materiale sotto forma di filamento .....	5
2.1.3. Parametri di processo .....	6
2.1.4. Problematiche relative alla tecnica FDM .....	7
2.2. I ritardanti di fiamma .....	10
2.3. Il caso del polipropilene .....	14
2.3.1. Il caso del polipropilene – ritardanti di fiamma .....	14
2.3.2. Il caso del polipropilene – tecnica FDM .....	16
3. Materiali e Metodi .....	18
3.1. Materiali utilizzati .....	18
3.2. Metodi e strumenti utilizzati .....	24
3.2.1. Caratterizzazione reologica – Reometro a piatti piani paralleli .....	24
3.2.2. Proprietà termiche – DSC & TGA .....	25
3.2.3. Analisi chimica FTIR .....	28
3.2.4. Prove di infiammabilità UL-94 .....	30
3.2.5. Prove al cono calorimetrico .....	32
3.2.6. Microscopia elettronica a scansione .....	35
3.3. Macchinari utilizzati per la lavorazione dei materiali .....	36
3.3.1. Produzione dei provini a compressione – Pressa .....	36
3.3.2. Compounding – Estrusore bivate .....	37
3.3.3. Produzione del filo – Estrusore 3devo .....	39
3.3.4. Stampa 3D – Roboze One & software Simplify 3D .....	42
4. Risultati e discussione .....	46
4.1. Ricerca delle condizioni per un PP stampabile .....	46
4.1.1. Analisi sul PLene .....	46
4.1.2. Analisi dei materiali forniti da VAMP .....	51
4.1.3. Compounding .....	55
4.1.4. Confronto finale tra i due materiali .....	55

4.2. Ottimizzazione dei parametri di processo .....	58
4.2.1. Filatura .....	58
4.2.2. Stampa 3D .....	66
4.3. Caratterizzazione dei nuovi materiali .....	73
4.4. Ottimizzazione dei parametri per la realizzazione dei provini .....	78
4.5. Ottenimento dei provini tramite altre tecnologie di lavorazione e confronto.....	83
4.6. Prove di Combustione e analisi dei risultati .....	85
4.6.1. Test UL-94 .....	86
4.6.2. Test al cono calorimetrico .....	88
5. Conclusione.....	91
Riferimenti bibliografici e sitografici	

## *Ringraziamenti*

Riconosco con sincerità tutta l'inesperienza con cui mi sono presentato un mattino di marzo nella sede di Alessandria del Poli. Sulle spalle lo zaino di quasi cinque anni di studi a cavallo tra la scienza e l'ingegneria, due dei quali di approfondimento tecnico sull'affascinante mondo dei materiali, nella testa un'idea non ancora del tutto definita del lavoro che mi avrebbe impegnato di lì a qualche mese. Tra volti noti, seppur ancora non conosciuti, e persone mai incontrate prima, sono stato accolto in quella nuova realtà con gentilezza e cordialità, dimostrate in più di una occasione, dalle lunghe chiacchierate durante il tragitto stazione-politecnico, alle innumerevoli richieste "caffè?" in risposta ad una mia faccia assennata. Per questo e per altri aneddoti non menzionati, ringrazio i dottorandi, i ricercatori e i tecnici dei laboratori di Alessandria. Un pensiero particolare è rivolto ad Ale, Samu e Daniele, che con pazienza hanno risposto alle mie domande, insegnandomi molto sulla vita di laboratorio e i suoi "trucchi del mestiere".

Ringrazio i miei relatori, Alberto Frache e Rossella Arrigo, che, con puntualità e un interesse vivo e tutt'altro che scontato, mi hanno accompagnato nel percorso sperimentale e nella stesura della tesi: i loro consigli e chiarimenti hanno reso i mesi di tesi un'esperienza arricchente e stimolante per il mio pensiero scientifico.

Ringrazio di cuore tutti gli amici che si sono interessati al mio lavoro. Mi piace pensare che le domande, il supporto e la condivisione delle soddisfazioni fossero solo la conseguenza dell'interesse vero che hanno per me come amico. Spero di essere capace di ricambiarlo sempre.

Un grande grazie infine lo rivolgo alla mia famiglia, che riassumendo tutto senza tanti giri di parole, mi vuole tanto bene e mi ha sempre sostenuto con il suo affetto.



# 1. INTRODUZIONE

La presente stesura si pone l'obiettivo di riportare, analizzare e discutere i risultati del lavoro di tesi svolto presso i laboratori della sede di Alessandria del Politecnico di Torino, frutto della stretta collaborazione tra l'ateneo e l'azienda biellese V. A. M. P. Srl, specializzata nella produzione di masterbatch con proprietà antifiamma per materie plastiche [1]; l'azienda ha infatti fornito la maggior parte dei materiali necessari, avvalendosi del consolidato ed efficace know-how dei ricercatori dell'ateneo per le analisi di laboratorio e la produzione in piccola scala di oggetti in polipropilene con funzionalità antifiamma, stampati 3D con tecnica FDM (Fused Deposition Modeling).

L'obiettivo finale dell'intero lavoro è quello di confrontare le proprietà di ritardo alla fiamma di compound a base PP, lavorati tramite tecniche tradizionali, come lo stampaggio a compressione e a iniezione, e tramite fabbricazione additiva, tecnica più "giovane" e, su questi temi, ancora largamente inesplorata.

I punti critici legati ad uno studio di questo tipo sono molteplici, alcuni preventivati e alcuni emersi ed affrontati in corso d'opera, e le problematiche ad essi correlate verranno per quanto possibile attentamente discussi in seguito. Il primo e principale problema è dovuto al fatto che il polipropilene, benché sia da lungo tempo uno dei polimeri più studiati e commercializzati al mondo, non è annoverato tra le materie plastiche "adatte" per stampa FDM, tecnica che predilige l'utilizzo di altri materiali polimerici, quali il PLA o l'ABS, a causa delle loro migliori proprietà reologiche e fisico-chimiche. Non essendo presenti in letteratura specifiche informazioni a riguardo, il punto di partenza della tesi è pertanto la caratterizzazione di un filo di polipropilene commercializzato per stampa 3D FDM con il nome *PLene T15* da Treed Filaments dal 2015 [2], per capire quali siano le proprietà reologiche da ricercare tra i diversi materiali forniti dall'azienda partner del progetto.

Riportando l'iter seguito durante i mesi di lavoro in laboratorio, questo elaborato conterrà una prima parte relativa allo stato dell'arte riguardo la tecnica FDM, i principali ritardanti di fiamma in commercio ed il caso specifico del polipropilene in correlazione ai primi due argomenti. Proseguirà poi con una seconda parte di descrizione dei materiali utilizzati, delle analisi svolte su di essi e dei macchinari utilizzati, e una terza parte descrittiva di tutto il percorso sperimentale che ha portato alla produzione dei provini necessari per il confronto delle proprietà antifiamma. Terminerà infine con la discussione dei risultati ottenuti.

## 2. STATO DELL'ARTE

In questo capitolo verranno illustrati i concetti teorico-ingegneristici alla base del lavoro di tesi, ossia descrizione generale, parametri e materiali relativi alla tecnica FDM, teoria e tipologie dei principali ritardanti di fiamma e proiezione di questi due temi sul caso particolare del polipropilene.

### 2.1. Tecnica FDM

Tra tutte le tecniche di stampa 3D esistenti, la *modellazione a deposizione fusa* (FDM in inglese) è la più utilizzata e quella maggiormente sviluppata in ambito industriale (più di 50% del mercato [4]), essendo semplice ed economica sia in termini di strumentazione che di materiali. Conosciuta alternativamente come *fabbricazione a fusione di filamento* (FFF), data l'odierna mancanza di una precisa standardizzazione dei termini in ambito di fabbricazione additiva, questa tecnica di lavorazione "stampa" strato per strato un oggetto di forma definitiva, depositando il materiale tramite un ugello verticale, alimentato da un apposito filamento: pur con evidenti differenze dovute alle particolari modalità di trasformazione del materiale, la stampa FDM può essere vista come un'innovativa tecnica di estrusione. Lo schema della macchina è riportato in figura 1.

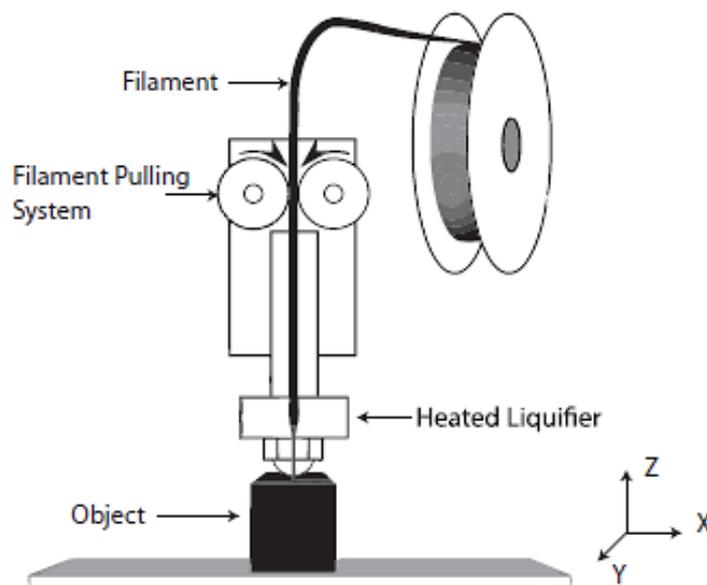


Figura 1 – Schema semplificato di una stampante 3D FDM. [3]

Partendo da un disegno 3D in formato “.stl” prodotto da un qualsiasi software CAD, programmi specifici per ogni tipologia di stampante FDM creano il file di stampa, in formato “.gcode”; questo codice viene letto dalla macchina, che genera l'oggetto depositando il materiale a strati sovrapposti su un apposito piatto di stampa, chiamato *bed*, rispettando un elevato numero di parametri, i principali dei quali verranno illustrati in seguito.

Le principali applicazioni trovano luogo in campo biomedicale, automotive e aerospaziale, ma la tendenza è quella di espandere il mercato nell'edilizia, nell'elettronica e nell'oggettistica in generale. In questi ambiti, un utilizzo per cui la tecnica FDM è particolarmente efficace è quello del *Rapid Prototyping (RP)*: è possibile ottenere rapidamente e a basso costo, con il minor scarto di materiale,

forme molto complesse e del tutto customizzabili, rendendo così fisico il prototipo che prima era un disegno virtuale o un oggetto costoso e non conveniente. [3][4]

Nonostante sia una tecnologia sviluppata negli anni '80, solo dal 2009 (anno di scadenza del brevetto da cui era coperta) il prezzo delle stampanti è in netto calo e il mercato è preso in carico da grosse multinazionali come Stratasys, 3D systems e General Electrics [5].

Essendo un interesse vivo ma recente, sono presenti ancora ampi margini di ricerca e miglioramento, soprattutto per quanto riguarda il portfolio di materiali disponibili per la stampa, con particolare attenzione per la fabbricazione di essi sotto forma di filamento atto ad alimentare la macchina: è proprio questo uno dei fattori discriminanti, nonché il punto di partenza, per la corretta realizzazione di un oggetto stampato 3D.

### 2.1.1. Materiali disponibili per stampa FDM

Il più delle volte la criticità principale della fabbricazione additiva in generale risulta essere proprio la scarsa possibilità di scelta del materiale da stampare: le matrici polimeriche più utilizzate e attualmente commercializzate per stampa FDM risultano essere l'acido polilattico (PLA), le poliammidi (Nylon), il copolimero acrilonitrile butadiene-stirene (ABS), il policarbonato (PC), il polietilentereftalato (PET) e il poliuretano termoplastico (TPU).

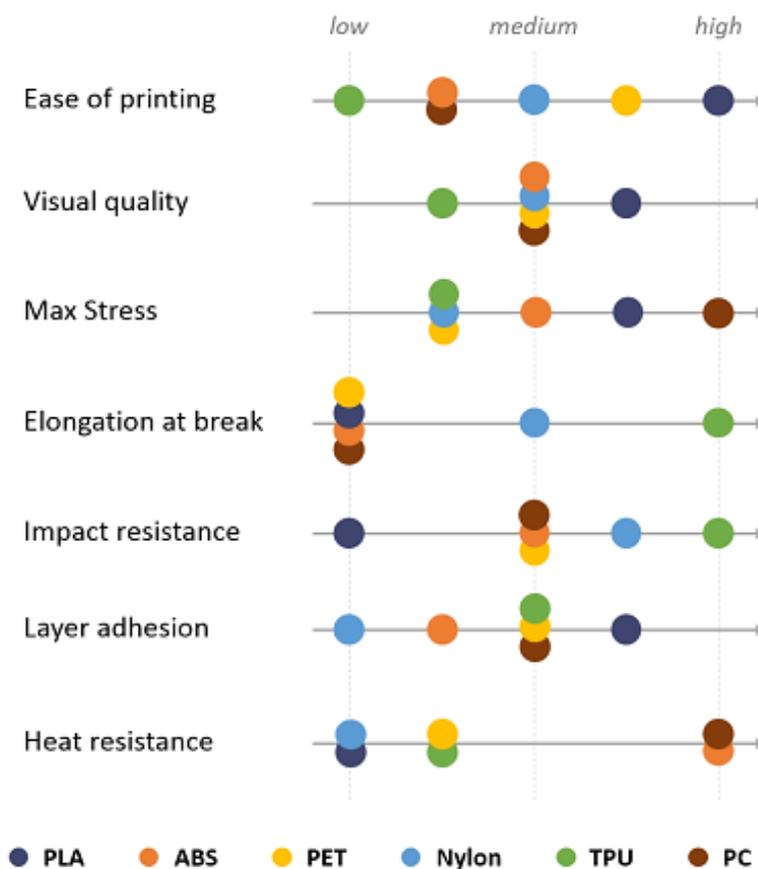


Figura 2 – Caratteristiche dei vari materiali disponibili per stampa 3D a confronto [6]

Come si può facilmente notare, non è presente il materiale oggetto di tesi, ossia il polipropilene, a causa di una serie di problematiche ad esso legate, che verranno analizzate in seguito. Si procede ora

con una breve analisi degli altri materiali attualmente in uso con questa tecnica, il cui confronto è riportato qualitativamente in figura 2. [7][8][11]

### *PLA*

L'acido polilattico è un biopolimero semicristallino, particolarmente adatto per la stampa 3D a causa delle sue ottime proprietà reologiche, che lo rendono facile da estrudere sotto forma di filamento di alimentazione. Le temperature di stampa si attestano tra i 190°C e i 230°C e il bed può essere a temperatura ambiente, poiché il ritiro volumetrico è basso e non causa distorsioni. Lo svantaggio principale è tuttavia la sensibilità all'idrolisi, che lo rendono inadatto agli ambienti umidi soprattutto in fase di lavorazione.

### *ABS*

L'acrilonitrile butadiene-stirene è un copolimero le cui proprietà meccaniche dipendono dalle quantità relative dei costituenti: l'acrilonitrile ne aumenta la rigidità, mentre il butadiene ne aumenta l'elasticità e lo stirene ne facilita la lavorazione in stampaggio a iniezione. È il polimero maggiormente usato per stampa 3D a motivo delle sue proprietà meccaniche, che lo rendono adatto per applicazioni automotive, elettrodomestici e componenti per l'informatica. Le temperature di stampa sono più elevate rispetto al PLA, tra i 230°C e i 260°C, con il bed a circa 110°C per sopperire al ritiro volumetrico, che potrebbe causare deformazioni durante la stampa. In aggiunta, è sensibile a fotodegradazione ed è consigliabile la stampa in camera chiusa, per limitare l'emissione di particelle potenzialmente dannose.

### *PET*

Il polietilentereftalato è il polimero utilizzato per le bottiglie dell'acqua: è infatti ideale per le applicazioni *food-contact*. Presenta una buona rigidità, che lo rende perfetto da filare, e buona resistenza chimica. È spesso prodotto nella variante "graffata" sotto il nome di PETG, che presenta diverse possibilità di funzionalizzazione. Le temperature di stampa sono tra i 200°C e i 240°C, con il piatto a circa 70°C.

### *Nylon*

Le poliammidi sono la famiglia di polimeri che presenta le migliori proprietà meccaniche tra i materiali stampabili 3D, variabili a seconda dei monomeri utilizzati nella sintesi. Presenta buona resistenza chimica, ma è sensibile all'umidità. L'adesione tra i vari layer può essere un problema in base ai parametri di stampa. Le temperature dell'ugello di stampa sono in questo caso superiori ai 240°C, con il bed riscaldato oltre i 50 °C, sempre in base al tipo di poliammide che si sta stampando.

### *PC*

Il policarbonato è un polimero amorfo ad alta resistenza, utilizzato per applicazioni dove sono necessarie alte prestazioni, con una temperatura massima di utilizzo fino a 150°C. È tuttavia difficile da stampare, a causa delle alte temperature di stampa, superiori ai 270°C, che lo rendono spesso non accessibile e possono dare problemi di adesione tra i vari strati di stampa, se la temperatura impostata è troppo bassa, il raffreddamento eccessivo o la velocità di stampa troppo elevata.

## *TPU*

I poliuretani termoplastici sono la famiglia di filamenti flessibili per stampa 3D, adatti per la produzione di oggetti deformabili elasticamente, particolarmente interessanti per l'industria della moda e per applicazioni richiedenti alta resistenza all'impatto. Le temperature specifiche sono spesso indicate dal produttore e variano in base al tipo di materiale.

## *Altri materiali*

Negli ultimi anni, la ricerca focalizzata sulle condizioni di stampa di polimeri più performanti ha sviluppato molti materiali compositi, con cariche naturali o sintetiche, come ad esempio fibre vetro disperse in matrici costituite dai materiali illustrati sopra, e nuovi filamenti di materiali ad alta resistenza come il *PEEK* e *ULTEM*, una polietereimmide resistente fino a 200°C. [12][13]

### *2.1.2. Il materiale sotto forma di filamento*

Un altro argomento di grande importanza per la tecnica FDM, fortemente correlato alla natura chimica del materiale, è la realizzazione del filo di alimentazione della stampante. Solitamente, per esigenze di mercato, ogni azienda produttrice di stampanti 3D possiede anche un portfolio di filamenti (figura 3) in grado di soddisfare le esigenze del cliente, proteggendo al tempo stesso i parametri, le cariche e gli additivi utilizzati nel compounding per la preparazione del materiale stesso.

In generale, la produzione del filamento è realizzata tramite estrusori appositi (figura 4) con controllo automatico del diametro di estrusione, che può essere di 1.75 mm o di 2.85/3 mm [5], tramite sensori dimensionali applicati a varie angolazioni, che regolano la velocità di estrusione in base alle variazioni di spessore del filo.



*Figura 3 – Filamenti per stampa 3D [14]*

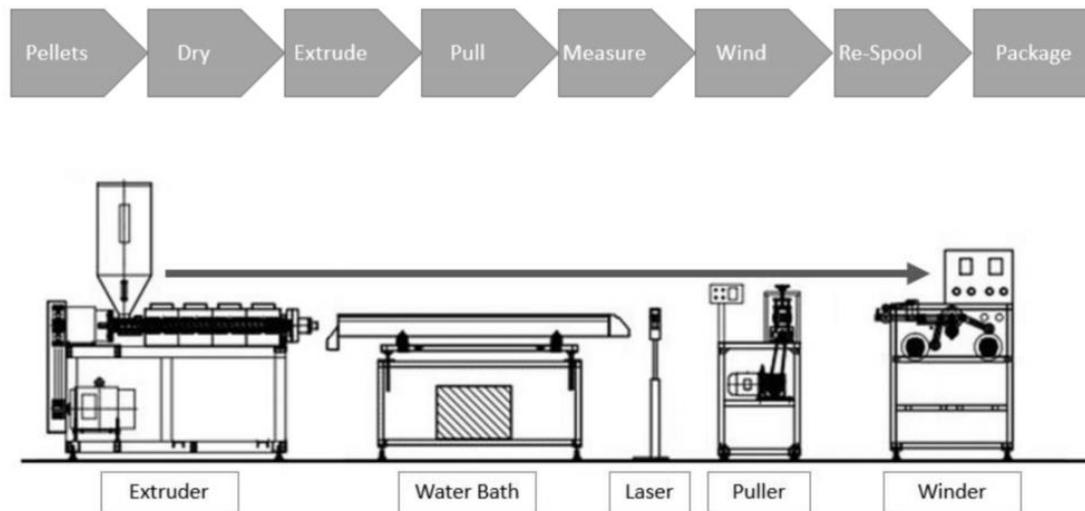


Figura 4 – Schema di un estrusore per filamento per stampa 3D [15]

I parametri di processo da ottimizzare in base al tipo di materiale sono i seguenti:

- Velocità di rotazione della vite (velocità di estrusione) e velocità di rotazione dei rulli (*puller*), parametri gestiti in automatico dalla macchina in base al sensore laser;
- Temperature della vite di estrusione;
- Velocità delle ventole di raffreddamento (*Winder* o *Fans*).

I parametri da verificare in output sono il diametro del filo, la sua rugosità superficiale e il waving. Il primo deve essere costante, perché diametri diversi significano un diverso apporto di materiale durante la stampa, che può causare vuoti, layer più sottili o troppo spessi, o addirittura l'interruzione della stampa, se il filo non riesce ad essere inserito nella testa di estrusione o va incontro a rottura. Il secondo ha un forte effetto sulla stabilità del flusso di materiale, che una volta uscito dall'ugello della stampante può dare effetti di attorcigliamento che diminuiscono la risoluzione di stampa e possono dare sovrapposizioni tra i vari strati depositati. Settando in modo errato i vari parametri di estrusione, si può andare incontro al *waving* del filo, ossia all'estrusione di un filo ondulato, che in sede di stampa potrebbe generare problemi di alimentazione, fino all'interruzione della stessa.

Il set di parametri ottimali per ottenere il perfetto filo per stampa FDM è specifico per ogni materiale, in base alle sue proprietà intrinseche, ed è fondamentale per ottenere un'alta qualità di stampa: non è possibile ottenere buoni risultati intervenendo sui parametri di stampa, se a monte in alimentazione non si ha un filamento che rispetta i requisiti necessari.

L'iter di ottimizzazione del filo nel caso specifico del polipropilene verrà illustrato in seguito.

### 2.1.3. Parametri di processo

Per quanto riguarda i parametri da impostare tramite il software, che nel file in formato “.gcode” scrive le “istruzioni” per la stampa 3D, ne esistono in grande quantità. L'influenza di molti di questi parametri sulla qualità dell'oggetto finale è ancora da investigare, mentre di altri è stata dimostrata essere esigua.

Vengono di seguito riportati i parametri principali, ossia solo quelli che hanno una forte influenza sulla risoluzione di stampa e sulle proprietà dell'oggetto stampato. Come descritto da Popescu et al. (2018) [15], i parametri di processo della tecnica FDM possono essere divisi in tre gruppi:

- Parametri di *stratificazione*, relativi alla deposizione di materiale per la formazione di ogni strato;
- Parametri di *costruzione*, relativi alla costruzione del pezzo e alle strutture ausiliarie;
- Parametri relativi alla *temperatura di stampaggio*.

### *Stratificazione*

Ricadono in questa categoria lo spessore di ogni layer, l'ampiezza dell'estruso, il diametro dell'ugello (parametro costruttivo della macchina), la velocità di stampa, la percentuale di riempimento, l'orientazione e il pattern di riempimento di ogni strato, il numero di strati di parete esterna, lo spessore e il numero di strato di top e bottom.

Particolare attenzione va posta al primo strato di deposizione: la sua corretta realizzazione costituisce la base per una buona adesione del pezzo al piano e permette che i successivi strati rispettino le condizioni di stampa impostate. È quindi presente nei software una sezione particolare per il primo strato, in cui impostare, tra gli altri, spessore e velocità di stampa dedicati.

Similmente al primo strato, è anche possibile agire sulla velocità di stampa delle pareti e sulla sovrapposizione di ogni strato su di esse (figura 5).

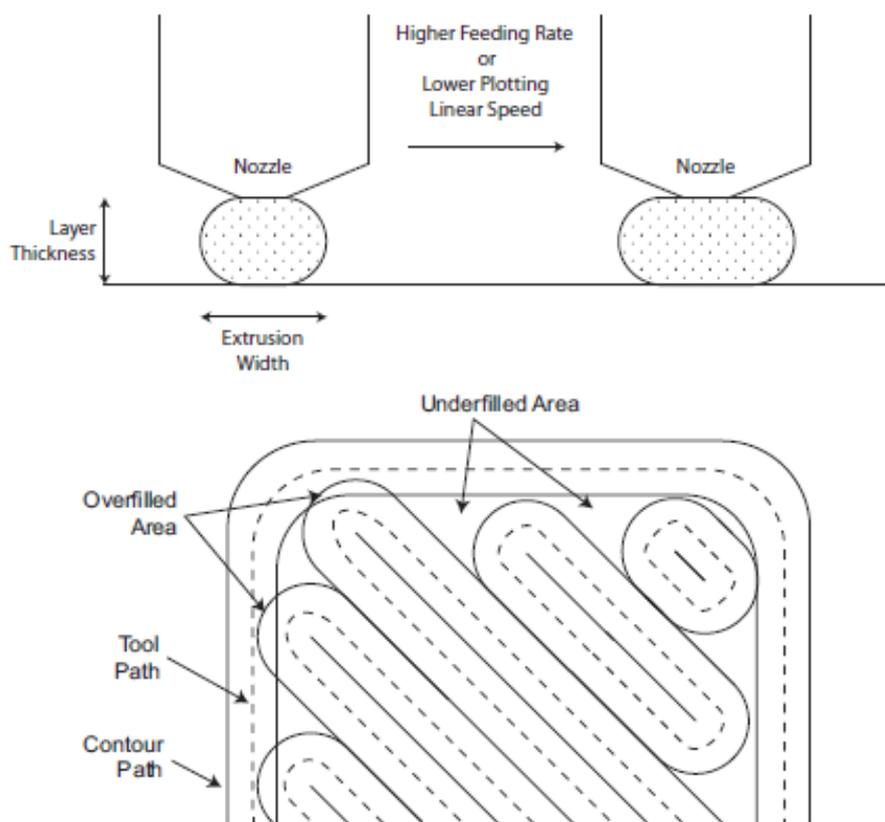


Figura 5 – Alcuni parametri di stampa illustrati [3]

### *Costruzione*

Ricade in questa categoria la scelta dell'orientazione di costruzione del pezzo, la quale avrà un forte impatto sulla geometria e quindi sul tempo di deposizione di ogni strato: più è piccola la sezione, più saranno da considerare gli effetti di riscaldamento degli strati inferiori ad opera dello strato che la macchina sta depositando, mentre più grande è la sezione, più lo strato immediatamente sottostante a

quello in deposizione sarà solidificato, e quindi più difficile da “saldare”, e di dimensioni inferiori dovute al ritiro.

Per quanto riguarda le strutture ausiliarie (ben visibili in figura 6), possono essere di tre tipi:

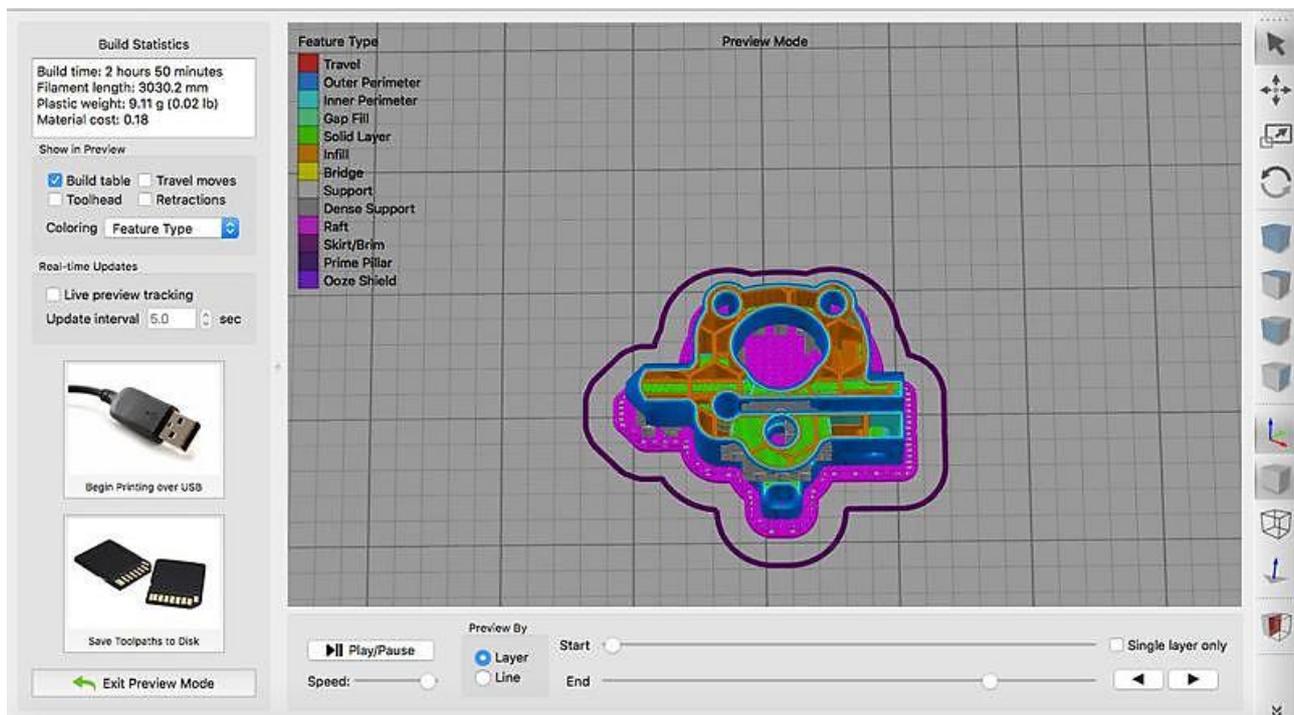
- i supporti, che hanno un ruolo fondamentale nel sostenere parti sospese dell’oggetto, che necessitano una struttura di sostegno su cui essere stampate;
- il raft, ossia un “tappetino” stampato sotto l’oggetto come base, il cui numero di strati e la velocità di stampa sono parametri da impostare, che contribuisce alla perfetta planarità del primo strato di stampa;
- la skirt, cioè una linea stampata intorno all’oggetto, che aiuta a stabilizzare l’apporto di materiale all’ugello prima che inizi la stampa delle parti sensibili, come il raft o il primo strato.

Tutte le strutture ausiliarie vanno rimosse manualmente a fine stampa e costituiscono uno scarto di materiale.

### *Temperatura*

Le temperature di stampa impostabili sono due: quella dell’ugello e quella del piatto di stampa o bed. Ovviamente vanno impostate in base alle indicazioni contenute nelle schede tecniche del materiale da stampare, con una tolleranza in base alla velocità di stampa e alla geometria dell’oggetto.

Tra i parametri relativi alle temperature, si possono anche classificare quelli relativi al sistema di raffreddamento, che sono specifici per ogni stampante e principale dei quali è la velocità delle ventole. In alcune stampanti, sia la temperatura che la velocità delle ventole possono essere impostate in base al layer dell’oggetto che si sta stampando, rendendo l’ottimizzazione della velocità di stampa efficace in relazione alla complessità della parte specifica dell’oggetto.



*Figura 6 – Preview mode del software Simplify 3D. [16]*

#### 2.1.4. Problematiche relative alla tecnica FDM

I principali problemi della tecnica FDM, come peraltro della fabbricazione additiva in genere, sono la mancanza di norme e standard comuni e la scarsa varietà di materiali disponibili sul mercato, che limitano di molto le applicazioni possibili.

Per quanto riguarda l'impostazione dei parametri di stampa, sono innumerevoli i problemi che si possono generare impostandone alcuni in modo errato (alcuni esempi in figura 7): ad esempio una temperatura troppo alta può portare al collasso della struttura e alla perdita di risoluzione nei dettagli, dovuta all'aumento dell'ampiezza di deposizione dato dallo spargimento del materiale a viscosità eccessivamente bassa, nonché ad un maggiore ritiro. Al contrario una temperatura troppo bassa limita la velocità di stampa, che se troppo elevata assottiglierebbe il filamento appena depositato, rendendo la struttura meno resistente e la modellazione a strati dell'oggetto più evidente.

Un problema particolare può essere individuato nell'adesione al piatto di stampa: una superficie non adatta preclude qualsiasi possibilità di stampa, dato che il primo strato del pezzo non sarà perfettamente piano o addirittura si staccherà immediatamente dal bed, generando importanti distorsioni dovute al ritiro.

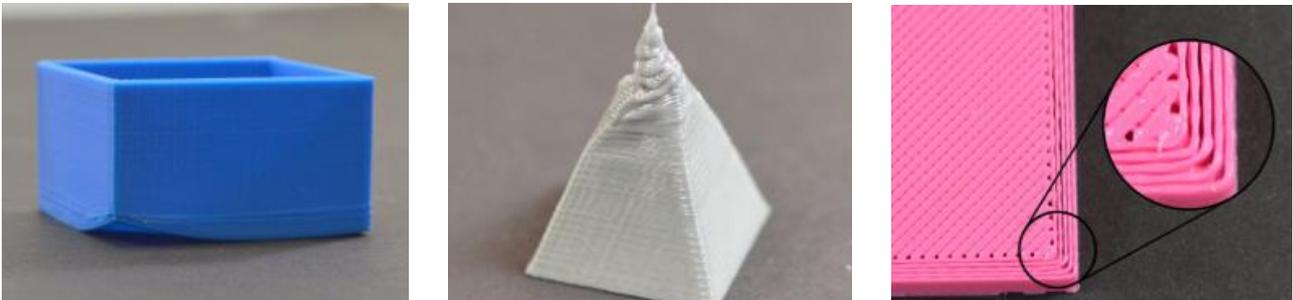


Figura 7 – da sinistra a destra distorsioni, eccessivo ed insufficiente riscaldamento.

## 2.2. I ritardanti di fiamma

La combustione dei materiali polimerici avviene perché una fonte di calore, unitamente all'azione dell'ossigeno, degrada termicamente il polimero, il quale libera sostanze volatili (combustibile) che vanno ad alimentare il fenomeno visivo della fiamma, null'altro che la manifestazione fisica della reazione chimica di termo-ossidazione in fase gassosa. Gli ingredienti fondamentali per l'avvento di questo fenomeno sono tre e formano il cosiddetto *triangolo del fuoco* (figura 8): se viene a mancare uno tra ossigeno, fonte di calore e combustibile, il triangolo si spezza e la combustione cessa.

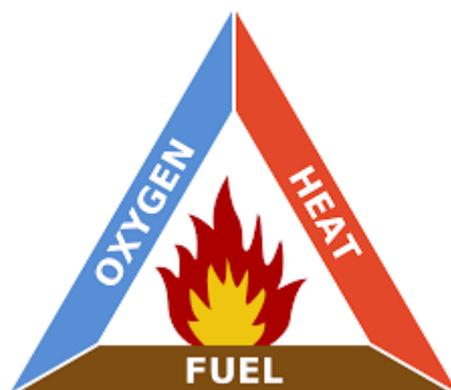


Figura 8 – Triangolo del fuoco. [5]

Nel caso particolare delle materie plastiche, è però più corretto parlare di *ciclo di combustione* (figura 9). Come sottolineato da B. Camino e G. Camino (2019) [25], il concetto di “ciclo” rende più chiara l'interconnessione che esiste tra i due fenomeni di pirolisi e di ossidazione che concorrono alla combustione di un materiale polimerico. Per quanto riguarda la cinetica di reazione ( $k_{ox}$  e  $k_G$ ), infatti, non si possono slegare le due reazioni, in quanto le loro velocità dipendono l'una dall'altra. Questo fatto, inoltre, si rispecchia nell'azione dei ritardanti di fiamma: agendo solamente per rallentare la reazione di pirolisi oppure quella di ossidazione, si avrà automaticamente un rallentamento anche dell'altro fenomeno.

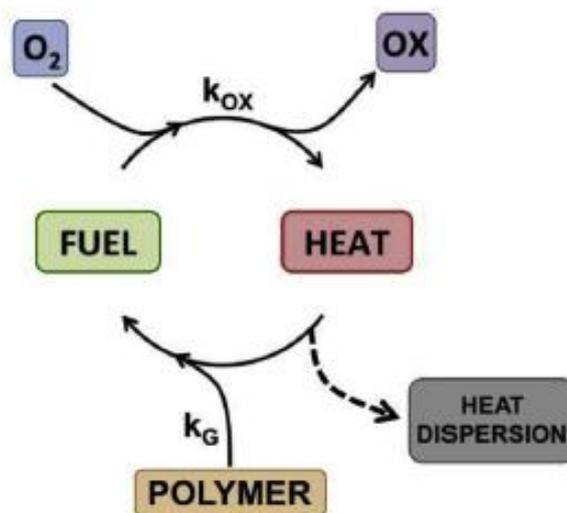


Figura 9 – Ciclo di combustione di un polimero. [25]

Andando più nel dettaglio, è possibile analizzare ciò che avviene durante la combustione dividendo lo scenario in due regioni fisiche: la fase gassosa e la fase condensata (figura 10).

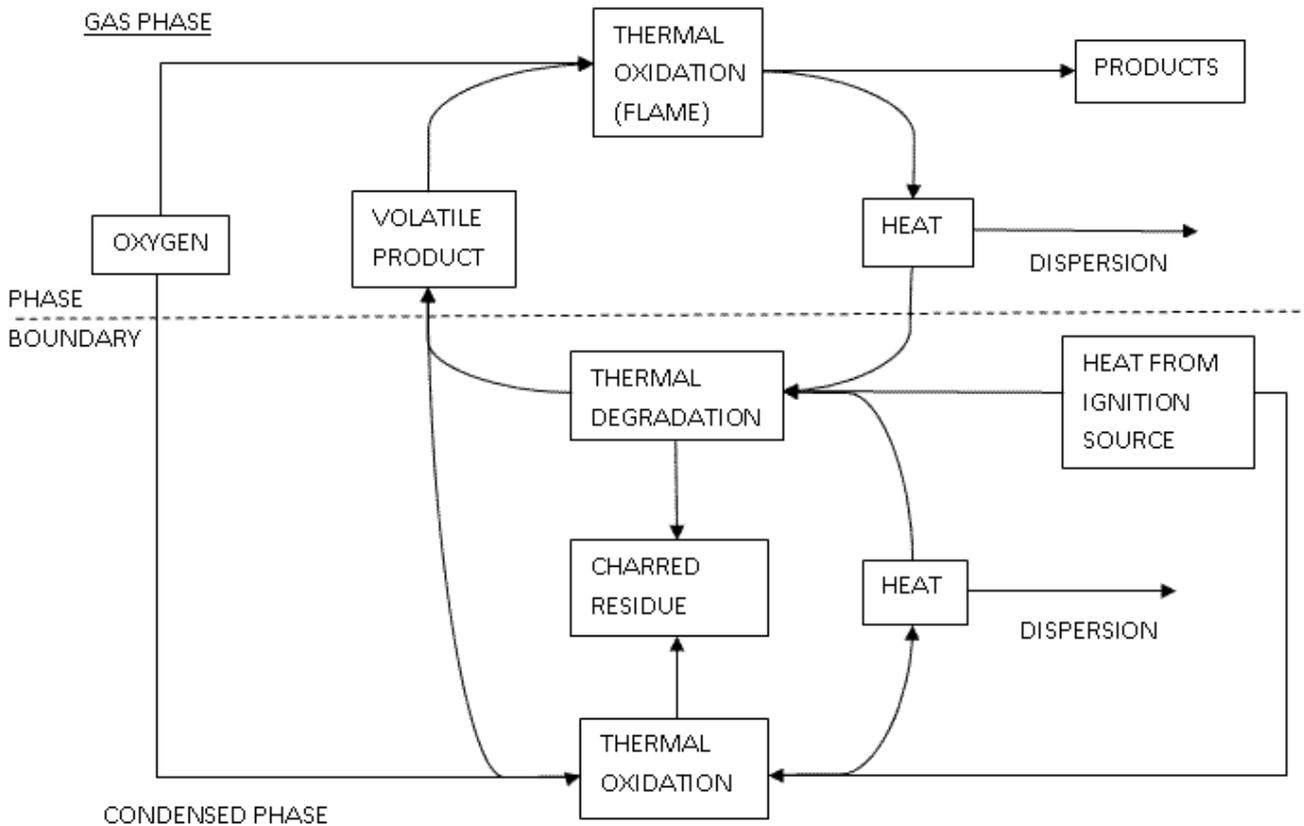


Figura 10 – Ciclo di combustione dei materiali polimerici. [5]

Premettendo che le varie reazioni hanno grande influenza le une sulle altre e il susseguirsi delle varie reazioni non è univoco e dipende dal polimero che sta bruciando, si può individuare il seguente percorso logico:

- una fonte di calore, unitamente all'azione dell'ossigeno, porta a degradazione termica e termo-ossidativa il materiale polimerico;
- le reazioni hanno due prodotti, uno volatile e uno condensato (*char*). Entrambe generano calore che viene disperso e alimenta la combustione stessa;
- i prodotti volatili reagiscono con l'ossigeno, secondo una reazione di termo-ossidazione (fiamma) che porta alla formazione di vari prodotti di reazione e di ulteriore calore, che nuovamente va a sostenere la reazione di degradazione termica del polimero ancora in fase condensata.

Una volta iniziata, una reazione di combustione è detta *autosostenuta* se il calore generato dalla combustione stessa è sufficiente a protrarre la reazione fino a completo esaurimento del combustibile. Come sottolineato in precedenza, se uno dei tre generatori del fenomeno di combustione scende sotto un certo livello specifico per ogni polimero, la reazione cessa e visivamente la fiamma si estingue. È in quest'ottica che agiscono i vari ritardanti di fiamma: sottrarre calore, limitare fisicamente l'apporto di sostanze volatili, avvelenare la fiamma reagendo chimicamente con essa.

Segue un elenco con relativa breve illustrazione dei ritardanti di fiamma disponibili sul mercato. [17]

### *Idrossidi inorganici*

Sono idrossidi di metalli come Magnesio e Alluminio, che tramite un meccanismo fisico diminuiscono la temperatura del polimero, sottraendo calore nei seguenti modi:

- per endotermia della reazione di disidratazione;
- per il calore latente di vaporizzazione dell'acqua prodotta dalla suddetta reazione;
- per aumento della capacità termica dovuta all'accumulo di ossidi inorganici (l'altro prodotto di reazione) sulla superficie del polimero.

Inoltre, in fase gassosa, il vapore acqueo prodotto diluisce i gas di combustione, abbassandone temperatura e reattività.

I principali vantaggi sono il basso impatto ambientale e la diluizione dei fumi di combustione, che risultano così meno densi e pericolosi. Il fattore maggiormente limitante per il loro utilizzo è invece la loro bassa efficienza: le percentuali di additivazione sono intorno al 50-60% e hanno quindi un forte impatto sulle altre proprietà del polimero, come ad esempio le proprietà meccaniche.

### *Sistemi alogenati*

Sono composti organici alogenati, come clorurati alifatici o bromurati aromatici, che liberano acido alogenidrico durante la reazione di combustione del polimero. Attraverso un meccanismo chimico di avvelenamento della fiamma, che agisce sia in fase gas che in fase condensata, l'acido reagisce con i radicali tipici della combustione  $H\cdot$  e  $OH\cdot$ , generando radicali alogeno più stabili e quindi meno reattivi, che diminuiscono la velocità di trasferimento del calore.

Questi ritardanti di fiamma presentano elevata efficienza, poiché l'acido alogenidrico è facilmente riformato grazie a reazioni di trasferimento di idrogeno dalle catene polimeriche ad opera del radicale alogeno, e sono quindi additivati in percentuali basse, intorno al 10%. D'altra parte, è stata dimostrata la produzione di sostanze volatili tossiche (diossine, benzofurani) durante la combustione di alcuni di questi, per cui la richiesta sul mercato è ormai focalizzata su ritardanti di fiamma a bassissimo contenuto di alogeni o del tutto *halogen-free*.

Derivati da questi, esistono i *sistemi sinergici alogeno-metallo*, ritardanti di fiamma molto efficienti: un ossido metallico, aggiunto come additivo, reagisce con l'acido alogenidrico o direttamente con il composto organico alogenato, per formare alogenuri metallici volatili, noti inibitori della fiamma a causa della loro duplice azione di "spegnimento" dei radicali  $H\cdot$  e  $OH\cdot$ , per mezzo dell'acido alogenidrico e dell'ossido metallico, generati dalla reazione dell'alogenuro stesso con radicali idrogeno.

### *Composti fosforati*

Sono composti organici o inorganici contenenti fosforo, il quale volatilizza e si ossida a  $PO\cdot$ , andando a reagire con i radicali idrogeno e idrossido, inibendone l'azione. In fase condensata invece forma acido fosforico e polifosforico, favorendo la carbonizzazione.

Questo doppio effetto rende questi ritardanti di fiamma piuttosto efficienti, anche se in misura minore rispetto ai composti contenenti alogeni. Il loro impatto ambientale è invece sotto osservazione.

### *Sistemi intumescenti*

L'idea che sta dietro allo sviluppo di questi particolari ritardanti di fiamma è quella di intervenire precocemente sulla fase condensata, durante i primi stadi di degradazione termica, ed inibire la formazione dei composti volatili che alimentano la fiamma e aumentano drammaticamente l'effetto

di combustione del polimero. I sistemi a comportamento intumescente infatti agiscono tramite un meccanismo fisico, che vede la formazione di una vera e propria barriera costituita da una fase carboniosa espansa a struttura multicellulare (figura 11 e 12), che isola la fase condensata dall'azione della fiamma e limita l'apporto delle sostanze volatili. In secondo luogo, la fase carbonizzata che si forma, aderisce al polimero, precludendone il gocciolamento, fenomeno che potrebbe portare alla trasmissione dell'incendio ad altri oggetti circostanti. Un sistema intumescente è pertanto composto da un agente carbonifico, da un catalizzatore acido e da un agente spumifico, in grado di espandere il *char* generato dal primo componente.

Nonostante siano sistemi molto efficaci, le percentuali di additivazione sono intorno al 30%.

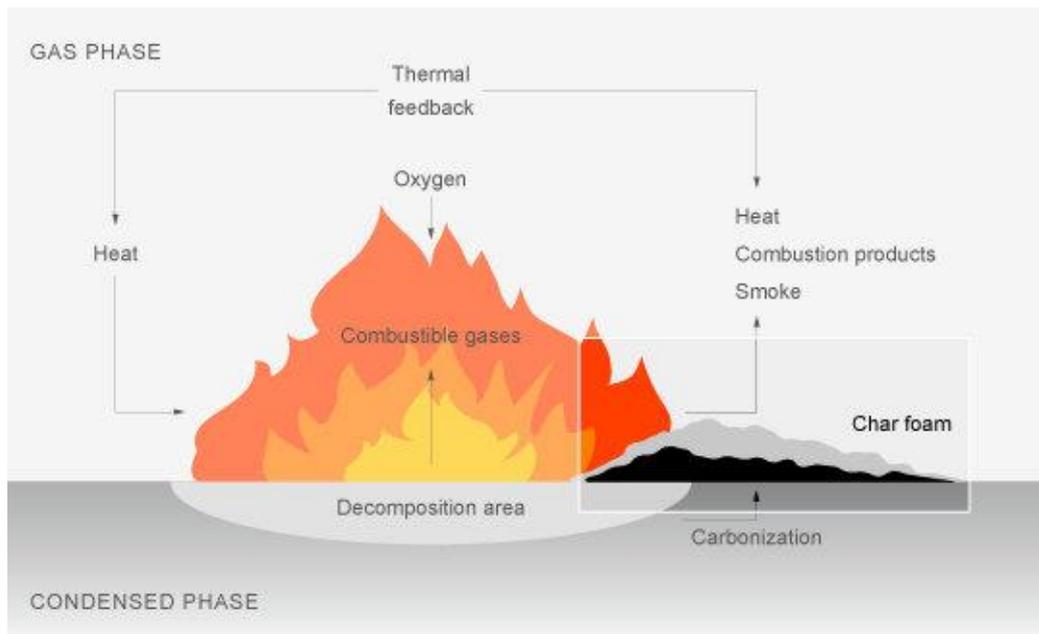


Figura 11 – Schema di azione dei sistemi a comportamento intumescente. [26]

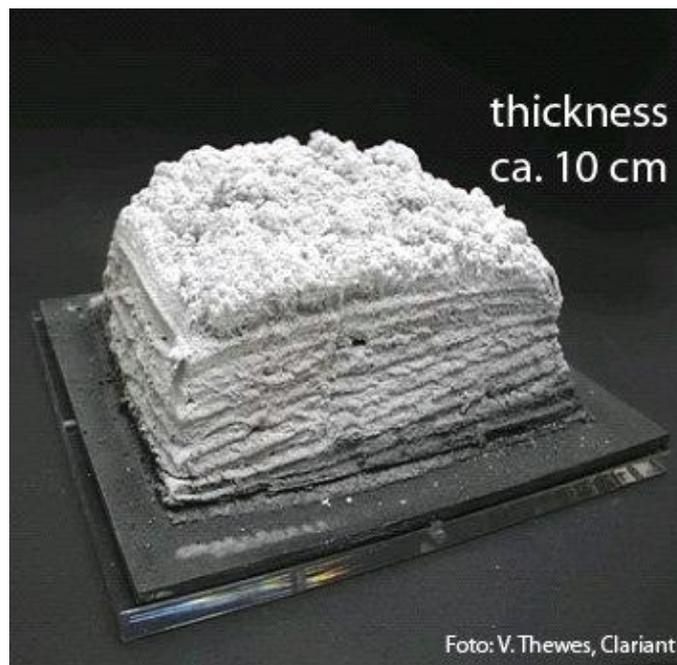


Figura 12 – Foto di un sistema a comportamento intumescente dopo combustione. [26]

## 2.3. Il caso del polipropilene

In questa sezione verrà affrontato il caso specifico del polipropilene, illustrando prima i ritardanti di fiamma più utilizzati per questo materiale, i tentativi e le tendenze della ricerca, passando poi ai problemi e agli accorgimenti da adottare per filare e stampare 3D il polipropilene.

### 2.3.1. Il caso del polipropilene - Ritardanti di fiamma

Essendo il polipropilene una poliolefina, esso risulta un buon combustibile, facile da innescare e difficile da spegnere. Presenta un esiguo residuo solido, mentre gli abbondanti prodotti volatili sono principalmente idrocarburi insaturi. Si capisce dunque il bisogno di aggiungere degli efficaci ritardanti di fiamma per non limitare le applicazioni di questo diffusissimo polimero.

Storicamente infatti, gli additivi antifiamma più utilizzati sono quelli contenenti alogeni, poiché efficienti anche in piccole quantità, per non alterare le buone proprietà meccaniche del materiale. La preferenza nello specifico va verso i composti bromurati, essendo questo l'elemento che a parità di efficacia è additivato in quantità minore, e risulta di grande importanza la natura chimica del composto in cui esso è incorporato: il rilascio dell'alogeno è infatti favorito in caso di strutture alifatiche o alicicliche (figura 13), rispetto a quelle aromatiche.

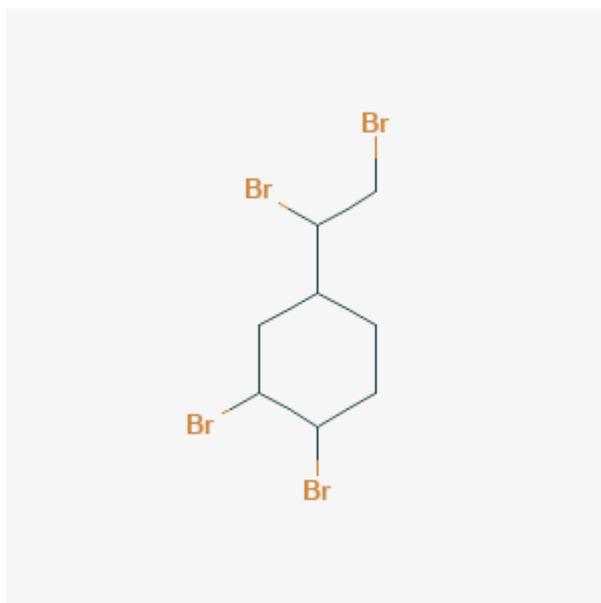


Figura 13 – 1,2-Dibromo-4-(1,2-dibromoetil)cicloesano, un comune ritardante di fiamma alogenato. [18]

Un effetto ancora migliore si ha con sistemi sinergici alogeno-metallo, come già illustrato precedentemente. Tuttavia, a causa di problemi ambientali e tossicità di alcune sostanze rilasciate durante la combustione, l'utilizzo di queste sostanze è stato via via proibito e sono state adottate altre soluzioni, come gli idrossidi inorganici, che presentano però dell'alta percentuale di additivazione, e sistemi misti contenenti fosforo e alogeni, che pur rispettando le norme di sicurezza, contengono piccole quantità di alogeni. [19]

Questa tendenza verso ritardanti di fiamma *halogen-free* (HFFR), ha portato negli ultimi anni all'investigazione di diverse nuove soluzioni, tra cui i sistemi a comportamento intumescente, sistemi sinergici contenenti sostanze che migliorano le proprietà antifiamma di tradizionali HFFR [22],

copolimeri del polipropilene contenuti nella struttura principale segmenti con proprietà antifiamma [23] e nanocompositi con nuove e promettenti proprietà.

### *Sistemi a comportamento intumescente*

Come già illustrato in precedenza, sono sistemi tri-componente composti da:

- un agente carbonifico, in grado di produrre grandi quantità di residuo solido (char).
- un agente spumifico, in grado di espandere il residuo solido fino a creare una struttura espansa multicellulare
- un catalizzatore acido, che velocizzi le reazioni e schermi il trasferimento di massa e calore nei primi stadi di combustione.

Le possibili terne di sostanze combinate per dare comportamento intumescente sono molteplici e continuamente oggetto di ricerca. Come esempio, Wang et al. (2009) [20] riportano di alcuni esperimenti in merito all'utilizzo di formiato di nichel  $Ni(HCOO)_2$ , come catalizzatore di un sistema contenente l'agente carbonifico pentaeritritolo (PER) e l'agente spumifico polifosfato di ammonio (APP). In figura 14 sono riportati alcuni meccanismi di reazione per la formazione delle strutture espanse multicellulari. [17] [20]

Un altro esempio più recente è riportato da Zhu et al (2018) [21], capaci di sintetizzare un sistema a comportamento intumescente con proprietà ancora migliori.

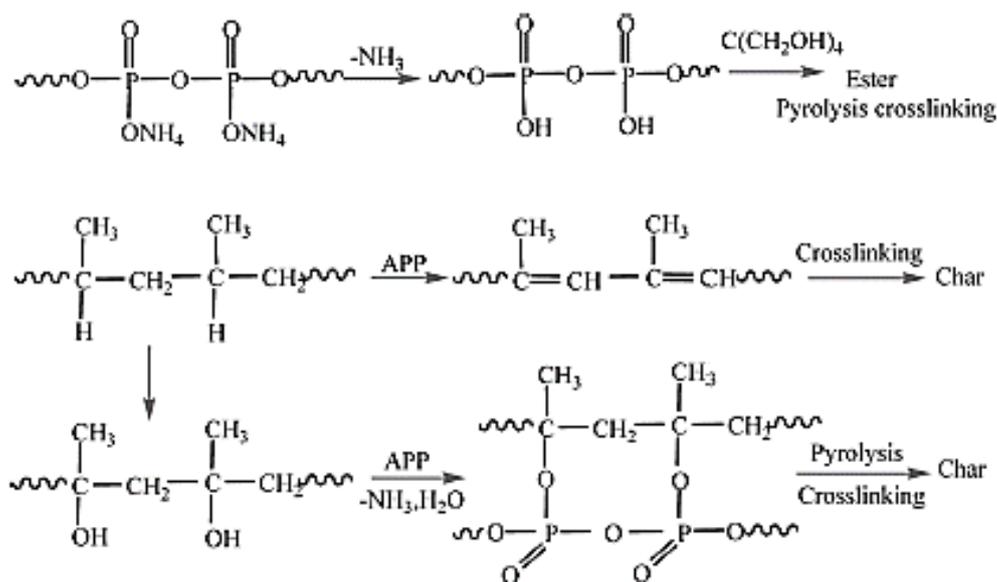


Figura 14 – Alcuni meccanismi di reazione durante la combustione del sistema PP/APP/PER con l'aggiunta di  $Ni(HCOO)_2$

### *Nanocompositi*

Con lo sviluppo delle nanotecnologie, additivi di dimensione nanometrica sono stati testati con successo anche nel campo delle proprietà antifiamma, con particolare attenzione ai nanotubi di carbonio, silicati lamellari e silsesquiossani poliedrici (POSS). Queste sostanze, se adeguatamente disperse nella matrice polipropilenica, agiscono da barriera fisica con la formazione di char intorno a tutta la superficie dell'oggetto che sta bruciando.

Diversi studi hanno dimostrato l'efficacia di questi additivi, che in bassissime quantità riescono ad aumentare di molto le temperature di ignizione e diminuire drasticamente il calore rilasciato durante la combustione. [17] [20]

### 2.3.2. Il caso del polipropilene – tecnica FDM

Come già sottolineato, il polipropilene non è annoverato tra i materiali adatti per stampa 3D. I motivi sono più d'uno e si possono riassumere in due generali: non presenta proprietà di lavorazione ottimali e le tecnologie di lavorazione tradizionali sono da anni ottimizzate e soddisfacenti per ogni campo di applicazione di questo polimero. L'esigenza di investigare un grado di polipropilene adatto per stampa FDM nasce principalmente dal voler aggiungere ad esso nuove frontiere di applicazione, soprattutto nel *rapid prototyping* e nel settore automotive, con la possibilità di personalizzare completamente il design dei componenti.

Il fattore principale che determina le problematiche di lavorazione del polipropilene tramite modellazione a deposizione fusa è l'alto ritiro volumetrico: l'alto grado di cristallinità di questo polimero, infatti, causa una forte restrizione delle dimensioni, che in base alla forma dell'oggetto stampato porta ad evidenti deformazioni che non ne rendono possibile la stampa.

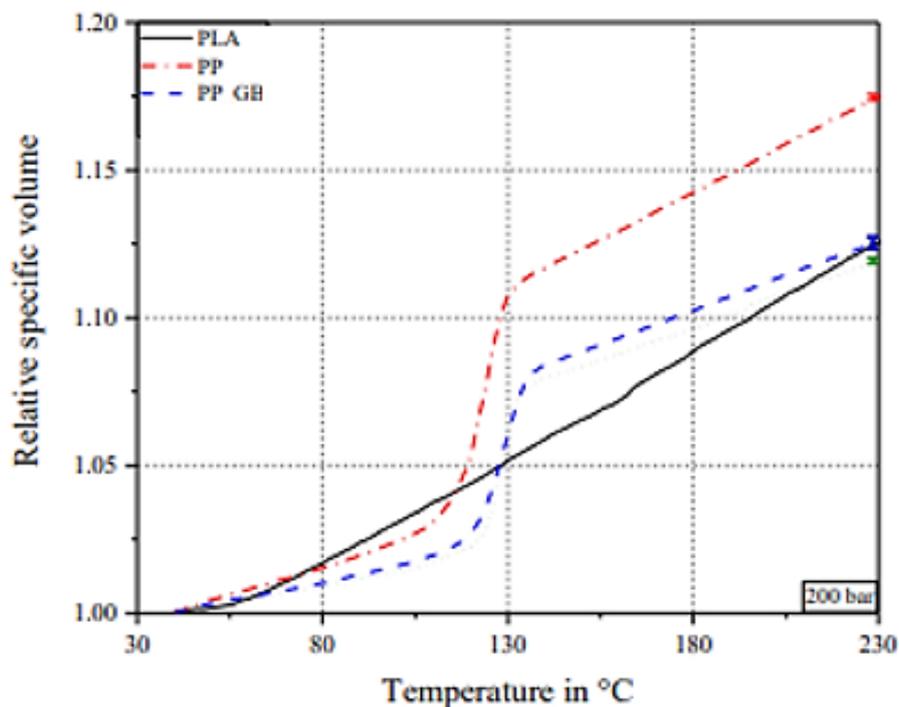


Figura 15 – Variazione di volume specifico (ritiro volumetrico) per vari materiali. [24]

Come si può osservare dalla figura 15, rispetto a materiali adatti per la stampa 3D come il PLA, il polipropilene, seppur additivato con sfere cave (*PP\_GB*), presenta un elevato scalino nell'andamento del volume specifico durante il raffreddamento, intorno a 110°C. Questa brusca variazione di volume, dovuta alla cristallizzazione delle catene polimeriche, è problematica dal punto di vista della stabilità dimensionale, delle deformazioni indotte, ma soprattutto dell'adesione al piano di stampa, che dovrebbe in via teorica essere mantenuto a temperatura elevata per tutta la durata della stampa, con evidenti problemi economici e di materiali utilizzabili, dato che il polipropilene aderisce in maniera ottimale solo su bed ricoperti con un film dello stesso materiale (figura 16). [24]

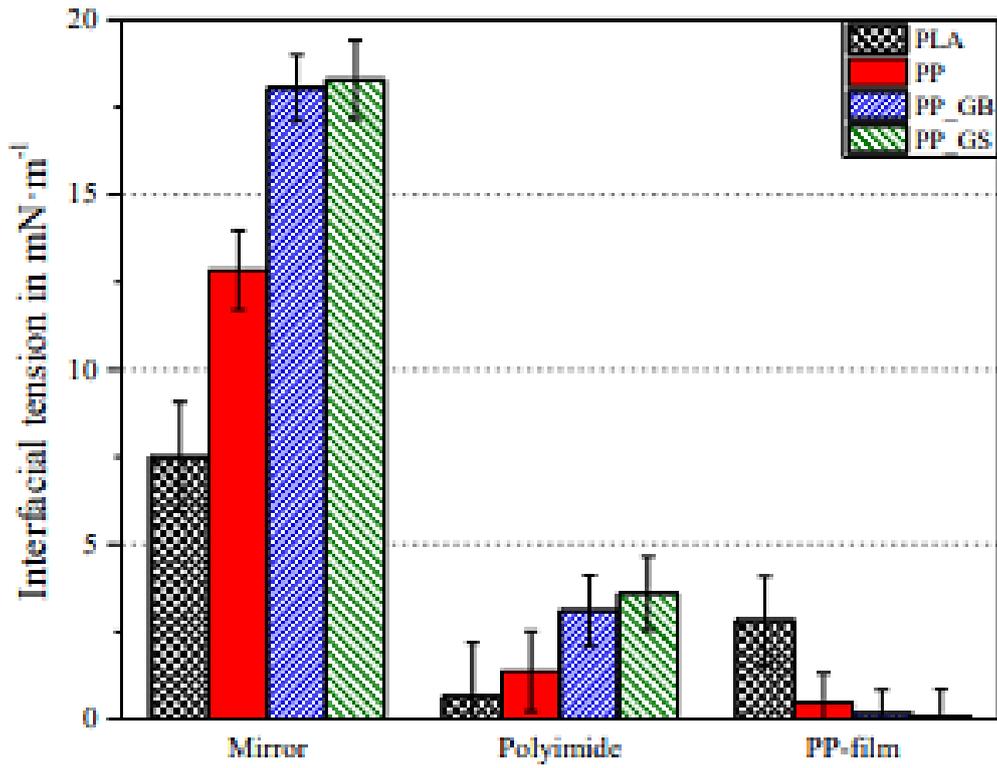


Figura 16 – Valori di tensione superficiale per varie superfici del piatto di stampa. PP\_GS è riferito ad un compound di PP e sfere piene di vetro, mentre PP\_GB all'utilizzo di sfere cave. [24]

### 3. MATERIALI E METODI

In questo capitolo verranno illustrati i materiali, i macchinari e le procedure utilizzati per lo svolgimento del lavoro di tesi.

#### 3.1. Materiali utilizzati

La maggior parte dei materiali analizzati sono stati forniti dall'azienda V. A. M. P. srl. Solamente due materiali non sono stati forniti dall'azienda, ossia il *PLene T15*, materiale polipropilenico commerciale per stampa 3D, su cui si è basato il confronto con gli altri materiali, e il talco *IMIFABI HTP1*, utilizzato come carica e già presente in laboratorio al momento del compounding.

##### *PLene T15*

L'ampio portfolio di filamenti per stampa 3D prodotti da Treed Filaments annovera al suo interno anche il polipropilene, commercializzato con il marchio *PLene*. Tra i filamenti di questa famiglia è presente il modello T 15, filamento con elevate proprietà meccaniche.

Come si può vedere dalla scheda tecnica (figura 17), le principali caratteristiche sono l'elevata rigidità e la resistenza ad alte temperature, con una temperatura VICAT pari a 135°C. Sono riportati inoltre alcuni range per quanto riguarda i parametri di stampa, da considerarsi però indicativi in quanto, come specificato dai produttori stessi, ogni stampante presenta le proprie specifiche condizioni d'uso. Il parametro più critico e da ottimizzare è quello delle temperature di stampa, attestate intorno ai 260°C dell'ugello e pari a 70°C per il bed, che dipendono molto anche dal materiale utilizzato come superficie di stampa: Treed consiglia un piatto di propria produzione chiamato *LENEPLATE*, di composizione non nota, ma certamente a base PP.

SUGGESTED PRINT SETS (1)			
Suggested print sets	unit	value	test method
extruder temp	C°	255-265	internal
plate temp	C°	70	internal
min. nozzle diameter	mm.	0.4	internal
fan	%	0-50	internal
print speed	mm/l°	35-50	internal
PROPERTY			
Physical			
Density	g/cm <sup>3</sup>	1.02	ISO 1183
Molding shrinkage	%	0.9 to 1.2	-
Mechanical at 23°C / 50% rh			
Tensile modulus	MPa	1950	ISO 527-2/1
Tensile stress (yield)	MPa	20.0	ISO 527-2/50
Tensile strain (break)	%	70	ISO 527-2/50
Flexural modulus <sup>2,3</sup>	MPa	1850	ISO 178
Thermal			
Vicat softening temp.	°C	135	ISO 306/A120
Heat deflection temp B (0.45 MPa, unannealed)	°C	110	ISO 75-2/B
Heat deflection temp B (1.8 MPa, unannealed)	°C	58	ISO 75-2/A
CLTE - flow	cm/cm/°C	8.5E-5	ASTM D696

Figura 17 - Scheda tecnica *PLene T15*. [2]

## Talco IMI FABI HTP1

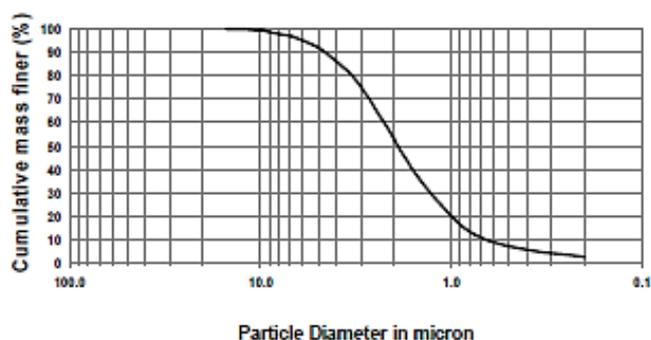
Il Talco IMI FABI HTP1 è prodotto da IMI FABI [27], azienda manifatturiera del talco dagli anni '50.

La caratteristica più rilevante di questo materiale è la dimensione delle particelle, di taglia micrometrica (come si può vedere nella scheda tecnica riportata in figura 18), cosa che le rende interessanti per l'alto grado di dispersione raggiungibile durante il compounding. Questo materiale è infatti stato utilizzato come filler della matrice polimerica, per modificarne le proprietà reologiche e quindi facilitarne l'estrusione e la stampa.

### Particle Size Distribution

Sedimentation analysis - Sedigraph 5120

Median diameter  $D_{50}$  1.9  $\mu\text{m}$   
Top cut  $D_{98}$  8.0  $\mu\text{m}$



### Physical Properties

Density	DIN 53193	2.8 g/cm <sup>3</sup>
Bulk density	M.I. 93003	0.26 g/cm <sup>3</sup>
Tapped density	M.I. 93003	0.35 g/cm <sup>3</sup>
Specific Surface (B.E.T.)	DIN 66131/2	10 m <sup>2</sup> /g
Hardness	Mohs scale	1
Oil absorption	M.I. 93008	54 g/100 g
Moisture content at 105 °C	M.I. 93005	0.2 %

### Chemical analyses - A.A.S.

SiO <sub>2</sub>		61.0 %
MgO		32.0 %
CaO		0.2 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.4 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.4 %
Loss on Ignition at 1050°C	M.I. 93009	6.0 %

Figura 18 – Scheda tecnica del talco IMI FABI HTP1.

*PP commerciali forniti da VAMP*

Le prime indagini svolte al fine di individuare il materiale che presentasse le caratteristiche più simili a quelle del prodotto commerciale PLene T15, hanno avuto come oggetto una serie di materiali polipropilenici forniti dall'azienda sotto forma di granuli. Come si può vedere dalle schede tecniche, sono stati analizzati tre omopolimeri, differenti nel valore di *melt flow index (MFI)*, un copolimero a base PP, ma di composizione ignota, e un PP omopolimero caricato al 40% con talco.

In tabella 1 è presente un riepilogo dei materiali, le cui schede tecniche sono riportate di seguito in figure 19, 20, 21, 22 e 23.

*Tabella 1 – Elenco dei materiali commerciali forniti da VAMP*

<b>Nome commerciale</b>	<b>Produttore</b>	<b>MFI</b>	<b>HOMO/COPO</b>	<b>Talco</b>
PP PPH 1060	Total - Polymers	0.3	HOMO	-
ISPLEN PP 050 G2M	Repsol - Chemicals	6	HOMO	-
ISPLEN PP 070 G2M	Repsol - Chemicals	12	HOMO	-
ISPLEN PB 170 G2M	Repsol - Chemicals	12	COPO	-
Axtroplen TC4	Arcoplex Trading	10-14	HOMO	40%

	<b>Method</b>	<b>Unit</b>	<b>Typical Value</b>
<b>Rheological properties</b>			
Melt Flow Index 230°C/2.16 kg	ISO 1133	g/10 min	0.3
<b>Mechanical properties</b>			
Tensile Strength at Yield	ISO 527-2	MPa	33
Tensile Strain at Yield	ISO 527-2	%	9
Tensile modulus	ISO 527-2	MPa	1600
Flexural modulus	ISO 178	MPa	1500
Izod Impact Strength (notched)	ISO 180	kJ/m <sup>2</sup>	
at 23°C			7
Charpy Impact Strength (notched)	ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	
at 23°C			8
<b>Thermal properties</b>			
Melting Point	ISO 3146	°C	165
Vicat Softening Point	ISO 306	°C	
50N-50°C per hour			87
10N-50°C per hour			152
Heat Deflection Temperature	ISO 752	°C	
1.80 MPa - 120°C per hour			55
0.45 MPa - 120°C per hour			100
<b>Other physical properties</b>			
Density	ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	0.905

*Figura 19 – Scheda tecnica PP PPH 1060.*

PROPERTIES	VALUE	UNIT	TEST METHOD
<b>General</b>			
Melt Flow Rate (230 °C; 2.16 kg)	6	g/10 min	ISO 1133
Density	905	kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183
<b>Mechanical</b>			
Flexural Modulus	1500	MPa	ISO 178
Charpy Impact Strength Notched 23 °C	3.5	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179
<b>Thermal</b>			
Heat Deflection Temperature 0.45MPa	82	°C	ISO 75
<b>Others</b>			
Shore Hardness	68	D Scale	ISO 868

*Figura 20 – Scheda tecnica ISPLEN<sup>®</sup> PP 050 G2M.*

PROPERTIES	VALUE	UNIT	TEST METHOD
<b>General</b>			
Melt Flow Rate (230 °C; 2.16 kg)	12	g/10 min	ISO 1133
Density	905	kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183
<b>Mechanical</b>			
Flexural Modulus	1550	MPa	ISO 178
Charpy Impact Strength Notched 23 °C	2.5	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179
<b>Thermal</b>			
Heat Deflection Temperature 0.45MPa	85	°C	ISO 75
<b>Others</b>			
Shore Hardness	68	D Scale	ISO 868

*Figura 21 - Scheda tecnica ISPLEN<sup>®</sup> PP 070 G2M.*

PROPERTIES	VALUE	UNIT	TEST METHOD
<b>General</b>			
Melt Flow Rate (230 °C; 2.16 kg)	12	g/10 min	ISO 1133
Density	905	kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183
<b>Mechanical</b>			
Flexural Modulus	1200	MPa	ISO 178
Charpy Impact Strength Notched 23 °C	8	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179
<b>Thermal</b>			
Heat Deflection Temperature 0.45MPa	85	°C	ISO 75
<b>Others</b>			
Shore Hardness	62	D Scale	ISO 868

*Figura 22 - Scheda tecnica ISPLEN<sup>®</sup> PB 170 G2M.*

<b>TC4</b>		<b>POLIPROPILENE, CARICATO TALCO 40%</b>	
<b>PROPRIETA'</b>	<b>NORMATIVE</b>	<b>UNITA'</b>	<b>VALORI</b>
<b>FISICHE</b>			
Peso specifico	ASTM D792	gr/cm <sup>3</sup>	1,23
Assorbimento acqua 24h	ASTM D570	%	0,02
Ritiro lineare allo stampaggio	ASTM D955	%	0,7-0,9
Indice di fluidità (230°C/21,2N)	ASTM D1238	gr/10'	10-14
<b>MECCANICHE</b>			
Carico di rottura a trazione	ASTM D638	Mpa	30
Modulo elastico a trazione	ASTM D638	Mpa	3500
Allungamento massimo a trazione	ASTM D638	%	40
Modulo elastico a flessione	ASTM D790	Mpa	3400
Resilienza IZOD c.i. 3,2 mm	ASTM D256	J/m	30
Durezza ROCKWELL	ASTM D795	R	-
<b>TERMICHE</b>			
Temperatura di inflessione HDT 1,82 N/mm <sup>2</sup>	ASTM D648	°C	78
Temperatura di rammollimento VICAT 49N	ASTM D1525	°C	103
Coefficiente di espansione termico lineare	ASTM D696	x 10 e-5/K	8
<b>ELETTRICHE</b>			
Rigidità dielettrica	ASTM D149	kV/mm	-
Resistenza alle correnti striscianti (CTI)	IEC 112	V	>800
<b>ALTRE</b>			
Autoestinguenza	UL94	3,2 mm	HB
<b>CONDIZIONI DI TRASFORMAZIONE</b>			
Ciclo di stampaggio		VELOCE	
Temperatura macchina		200-230 °C	
Temperatura stampo		40-60 °C	

Figura 23 – Scheda tecnica Axtroplen TC4.

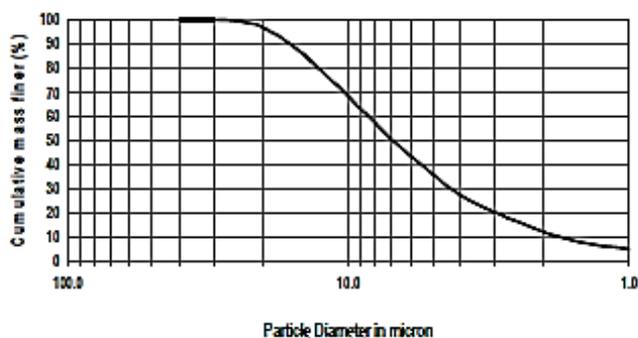
### *Materiali compoundati*

Una volta individuato il materiale ottimale per cominciare a lavorare sull'ottimizzazione dei parametri di filatura e successivamente di stampa, l'azienda ha fornito due formulazioni potenzialmente commerciali con l'aggiunta della sola carica (talco IMI FABI HTP4, scheda tecnica in figura 24) in un caso e di carica e ritardante di fiamma nell'altro. A riguardo di quest'ultimo, come indicato dai tecnici dell'azienda stessa (figura 25), si tratta di un sistema a basso contenuto di alogeni. I principi attivi FR da cui il masterbatch è costituito, sono la Melammina bromoidrata ed l'Ipofosfito di Calcio.

### Particle Size Distribution

Sedimentation analysis - Sedigraph 5120

Median diameter  $D_{50}$  7.5  $\mu\text{m}$   
Top cut  $D_{98}$  30.0  $\mu\text{m}$



### Physical Properties

Density	DIN 53193	2.8 g/cm <sup>3</sup>
Bulk density	M.I. 93003	0.45 g/cm <sup>3</sup>
Tapped density	M.I. 93003	0.75 g/cm <sup>3</sup>
Specific Surface (B.E.T.)	DIN 66131/2	3.5 m <sup>2</sup> /g
Hardness	Mohs scale	1
Oil absorption	M.I. 93008	36 g/100 g
Moisture content at 105 °C	M.I. 93005	0.2 %

### Chemical analyses - A.A.S.

SiO <sub>2</sub>		61.0 %
MgO		32.0 %
CaO		0.2 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.4 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.4 %
Loss on Ignition at 1050°C	M.I. 93009	6.0 %

Figura 24 – Scheda tecnica talco IMIFABI HTP4.

## MASTERFLAM<sup>®</sup> PE5280 BM

### Descrizione:

Il MASTERFLAM<sup>®</sup> PE5280 BM è una master a bassissimo contenuto di alogeni in grado di conferire proprietà di ritardante antifiamma a lastre in PP, tubi lisci e corrugati.

Le basse percentuali di impiego garantiscono buone proprietà meccaniche oltre ad una bassa tossicità dei fumi.

### Dosaggio:

Polimero applicativo	PE5280 BM %	Normative
PP-Omo	2	UL94 V2 1,6 mm
PP-Copo	3	UL94 V2 1,6 mm

I dati qui riportati sono da considerarsi sempre orientativi, il dosaggio è soggetto alle condizioni di processo e allo spessore del provino.

### Dati tecnici:

• Forma fisica	Solido in granulo
• Colore	Nat.
• Supporto	PELD
• Densità	1,15-1,25 g/cm <sup>3</sup>
• Contenuto Br	3-7 %

La temperatura massima di processo consigliata è 260 °C

Figura 25 – Scheda tecnica del masterbatch FR.

### 3.2. Metodi e strumenti utilizzati

Dopo la rassegna dei materiali utilizzati, segue in questo capitolo la descrizione dei test su di essi effettuati e delle relative strumentazioni utilizzate, sia per le analisi che per le lavorazioni.

Le analisi preliminari sul PLene T15 hanno riguardato la sua viscosità, la presenza di cariche e le proprietà termiche, da confrontare successivamente con i vari materiali forniti da VAMP, su cui si sono svolte le stesse analisi.

Tutti gli strumenti utilizzati per questo lavoro di tesi sono situati nei laboratori della sede di Alessandria del Politecnico di Torino.

#### 2.2.1. Caratterizzazione reologica – Reometro a piatti piani paralleli

Uno dei requisiti fondamentali da soddisfare per la completa caratterizzazione di un polimero, per comprenderne le proprietà in fase di lavorazione, è l'ottenimento della sua curva reologica: ogni polimero infatti, in base alla sua natura chimica e all'architettura macromolecolare secondo cui è stato sintetizzato, presenta specifici valori di viscosità, in funzione degli sforzi ad esso applicati. In particolare, si è utilizzato un reometro a piatti piani paralleli Ares, commercializzato da TA Instruments (figura 26). All'interno di un forno mantenuto alla temperatura desiderata e in atmosfera controllata (aria nel caso delle analisi sul polipropilene), il provino è posto tra due piatti metallici, uno abile al movimento e uno collegato ad un trasduttore, che misura la coppia che il motore deve applicare sul materiale da analizzare per raggiungere le deformazioni desiderate. Dalla misura della coppia (grandezza dinamica) è possibile risalire allo sforzo applicato al fluido, mentre da quella della velocità di rotazione (grandezza cinematica) al gradiente di scorrimento. Ciò porta alla determinazione della viscosità del fluido. Il reometro agisce in controllo di deformazione.

Le prove effettuate tramite il reometro sono due, ossia quella di *strain sweep* e quella di *frequency sweep*. La prima serve per trovare il campo di viscoelasticità lineare, e in particolare il valore di deformazione (in percentuale) da applicare nella seconda prova, in cui la deformazione è fissata e da cui si ottengono le curve di viscosità e dei moduli  $G'$  e  $G''$ , in funzione della frequenza (o della velocità di deformazione).



Figura 26 – Reometro Ares, utilizzato per le prove reologiche.

Alcuni parametri della prova, come ad esempio il valore di strain applicato durante la prova di frequency sweep o il gap impostato tra i due piatti all'inizio della prova, sono variabili a seconda del polimero utilizzato. Nella tabella 2 e 3 sono visionabili i parametri delle varie prove in campo di deformazione e di frequenza.

*Tabella 2 – Parametri impostati in tutte le prove di strain sweep*

<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
Diametro dei piatti	25 mm
Gap tra i piatti	<i>variabile</i>
Frequenza	100 rad/s
Deformazione iniziale	<i>variabile</i>
Deformazione finale	<i>variabile</i>
Temperatura	190°C
Punti per decade	5

*Tabella 3 – Parametri impostati in tutte le prove di frequency sweep*

<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
Diametro dei piatti	25 mm
Gap tra i piatti	<i>variabile</i>
Deformazione	<i>variabile</i>
Frequenza iniziale	100 rad/s
Deformazione finale	0.1 rad/s
Temperatura	<i>variabile</i>
Punti per decade	10

### 2.2.2. Proprietà termiche – DSC & TGA

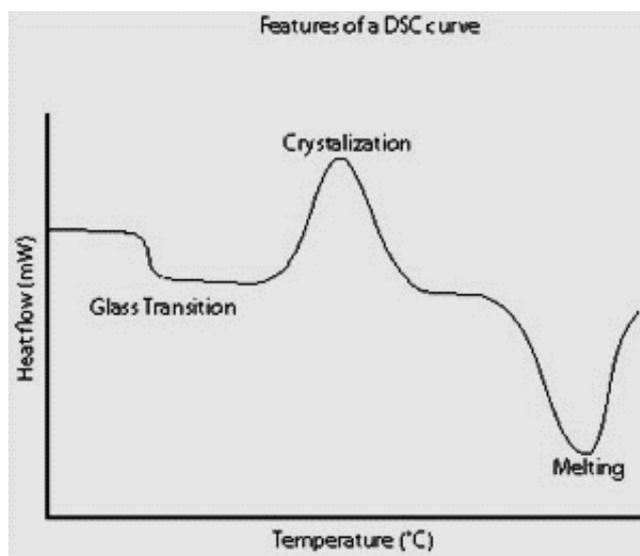
L'altra caratterizzazione di entità maggiore, effettuata su tutti i materiali, è stata quella delle proprietà termiche, per individuare le temperature caratteristiche dei polimeri e conoscere quindi gli intervalli di lavoro permessi, sia in fase di fabbricazione dei provini che del filamento e successivamente della stampa.

#### *DSC*

La calorimetria a scansione differenziale permette di svolgere una dettagliata analisi termica su tutte le tipologie di materiale, confrontandole con un riferimento: un campione di peso generalmente compreso tra 6 e 8 mg è posto in un crogiolo di alluminio e confrontato ad un crogiolo dello stesso materiale, ma vuoto. Posizionati entrambi in una camera chiusa, essi vengono riscaldati e mantenuti alla stessa temperatura; in questo modo qualsiasi fenomeno endotermico o esotermico, che coinvolge quindi il campione e l'ambiente circostante in uno scambio di calore, provoca una variazione di temperatura rilevata e registrata dalla macchina, che deve fornire calore in quantità maggiore o minore per riportare materiale e riferimento alla medesima temperatura. Le temperature caratteristiche ricavate sono quindi la *temperatura di transizione vetrosa*  $T_g$ , evidenziata sul grafico calore scambiato-temperatura da un flesso, e la *temperatura di fusione*  $T_m$ , evidenziata da un profondo picco verso il basso; sono inoltre presenti altri picchi legati a fenomeni termodinamici, come ad esempio la formazione di una fase cristallina. Tramite questa analisi è inoltre possibile capire se il materiale è

composto da più polimeri miscelati: in questo caso i picchi sarebbero multipli per la presenza di due fasi separate.

Un tipico grafico, risultato di un'analisi DSC, è riportato in figura 27.



*Figura 27 – Curva DSC tipo. [28]*

Lo strumento utilizzato, visibile in figura 28, per questo tipo di analisi è il DSC Q20, prodotto da TA Instruments, che fornisce anche il relativo software di programmazione e analisi.

Nella preparazione del campione di tutte le analisi DSC svolte, il crogiolo è chiuso con un coperchio, successivamente forato due volte in modo da non intrappolare le fasi gassose prodotte in fase di riscaldamento. Tutte le prove sono state inoltre svolte impostando le temperature di inizio e fine con un riscaldamento di 10°C/min, in aria, svolgendo tre rampe di temperatura, due al riscaldamento e una al raffreddamento. Nei grafici che verranno illustrati nel capitolo di analisi dei risultati, verrà riportato solamente il terzo ciclo, in quanto il primo serve ad eliminare la storia termica del materiale.



*Figura 28 – DSC Q20, macchinario utilizzato per le analisi DSC.*

## TGA

L'altra analisi termica effettuata è la termogravimetria (TGA), utilizzata principalmente per ricercare eventuali rilasci di sostanze volatili e valutare il residuo solido contenuto nel polimero, ossia la carica. Questa analisi è stata particolarmente utile nelle indagini sul PLene T15, perché ha permesso di identificare la presenza ed il quantitativo di carica, che è stata successivamente analizzata qualitativamente tramite l'utilizzo della tecnologia FTIR (vedi paragrafo successivo). La TGA è svolta su un campione del peso di circa 10 mg, posizionato in un crogiolo di allumina (figura 30) in atmosfera controllata, sottoponendolo ad un'unica rampa di temperatura fino a 800°C, con una rampa di 10°C/min. Lo strumento utilizzato è il TGA Discovery (figura 29), sviluppato sempre da TA Instruments.



Figura 29 – TGA discovery, macchinario utilizzato per le analisi TGA.



Figura 30 – Portacampioni automatico, con i crogioli posizionati.

Durante la prova, una bilancia molto sensibile misura i cambiamenti di peso e genera l'output della prova, ossia una curva perdita di peso % - temperatura, del tipo riportato in figura 31 (curva verde), da cui è possibile leggere il valore di residuo a fine prova.

Come si può notare è presente anche la derivata della curva, la DTG (curva blu), su cui sono evidenziate:

- la  $T_{ONSET}$ , temperatura a cui inizia la perdita di peso;
- la temperatura a cui la velocità di perdita di peso è massima, corrispondente al picco della curva.

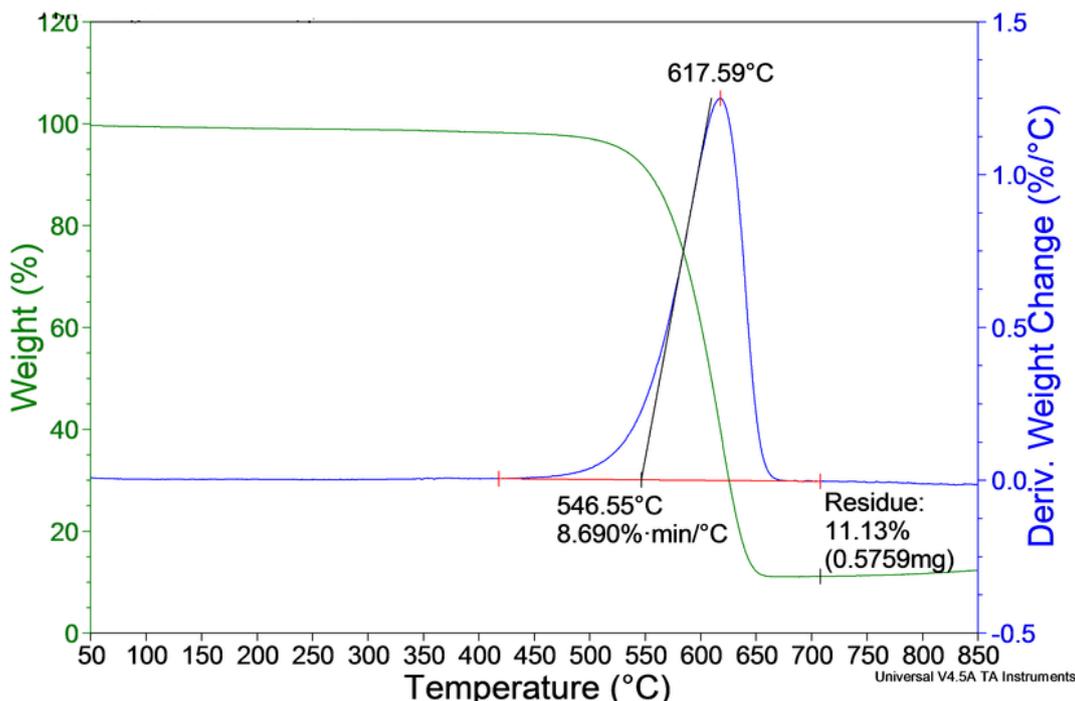


Figura 31 – Curva TGA tipo. [29]

### 2.2.3. Analisi chimica FTIR

La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica spettroscopica normalmente utilizzata nel campo della caratterizzazione dei materiali per lo studio dei legami chimici. Il suo funzionamento si basa sull'assorbimento di fotoni infrarossi da parte delle molecole, che passano dallo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato. La variante della spettroscopia IR a trasformata di Fourier o FT-IR, utilizza un interferometro, che permette la scansione di tutte le frequenze nel campo dell'infrarosso, utilizzando un sistema a specchio mobile. Lo strumento matematico trasformata di Fourier è utilizzato per passare dall'analisi nel dominio dei tempi a quella nel dominio della frequenza. Tra i principali vantaggi della FT-IR vi è l'elevata disponibilità di energia, che si rispecchia in un rapporto segnale/rumore nettamente migliore rispetto alla classica spettroscopia infrarossa, unitamente a tempi di analisi sensibilmente ridotti.

In questo lavoro di tesi l'analisi infrarossa è stata svolta secondo il funzionamento ATR (*attenuated total reflectance*): tramite la riflessione totale contro un cristallo ad elevato indice di rifrazione, viene generata un'onda che penetra solo la superficie del campione, fino ad una profondità di qualche micron. Il vantaggio di questo metodo è la facilità di preparazione ed esecuzione della prova, con il limite di un'analisi solo superficiale, sufficiente nel nostro caso.

Il macchinario utilizzato è il Frontier Spectrofotometer (figura 32), commercializzato da Perkin Elmer.

L'analisi è stata effettuata sul residuo dell'analisi TGA del PLene T15, per valutarne la composizione chimica.



*Figura 32 - Frontier Spectrofotometer utilizzato per l'analisi della carica inorganica*

## 2.2.4. Prove di infiammabilità UL-94

### Vertical burning

Passando ora ai test di caratterizzazione utilizzati per indagare il comportamento alla fiamma dei materiali, la prima prova effettuata è stata il test UL-94, svolto secondo la norma ASTM D 3801 [30]. Secondo questa norma, il provino è posizionato in verticale a circa 30 cm di distanza da un batuffolo di cotone, ed è sottoposto al contatto di una fiamma metano (di circa 2 cm) per 10 secondi, successivamente rimossa e riapplicata per altri 10 secondi in caso di spegnimento della fiamma trasferitasi sul campione. Dopo ogni rimozione della fiamma viene misurato il *tempo di post-combustione* ( $t_1$  e/o  $t_2$ ). La classificazione avviene sulla base dei tempi, che devono essere inferiori ad un certo valore, del raggiungimento da parte della fiamma della pinza che sorregge il campione e del gocciolamento del campione, che va a incendiare il cotone sottostante. I criteri sono riportati in Tabella 4. Il parametro *post-luminescenza* si riferisce ad un eventuale tempo di combustione senza fiamma (simile ad una sigaretta).

Tabella 4 – Criteri di classificazione per la prova UL-94 vertical burning. [17]

Criteri / Condizioni	Classificazione		
	V-0	V-1	V-2
Tempo di post-combustione singolo	$\leq 10$ s	$\leq 30$ s	$\leq 30$ s
Tempo di post-combustione totale	$\leq 50$ s	$\leq 250$ s	$\leq 250$ s
Tempo post-combustione + post-luminescenza	$\leq 30$ s	$\leq 60$ s	$\leq 60$ s
Fiamma o luminescenza raggiunge la pinza	No	No	No
Cotone innescato da gocciolamento	No	No	Sì

Per questo tipo di prove sono stati utilizzati provini di dimensioni in millimetri 124x14x3, di cui un esempio è visibile in figura 33, a fianco dell'apparato sperimentale utilizzato. Per la riproducibilità dei risultati ottenuti sono stati testati tre provini per ogni materiale da analizzare.

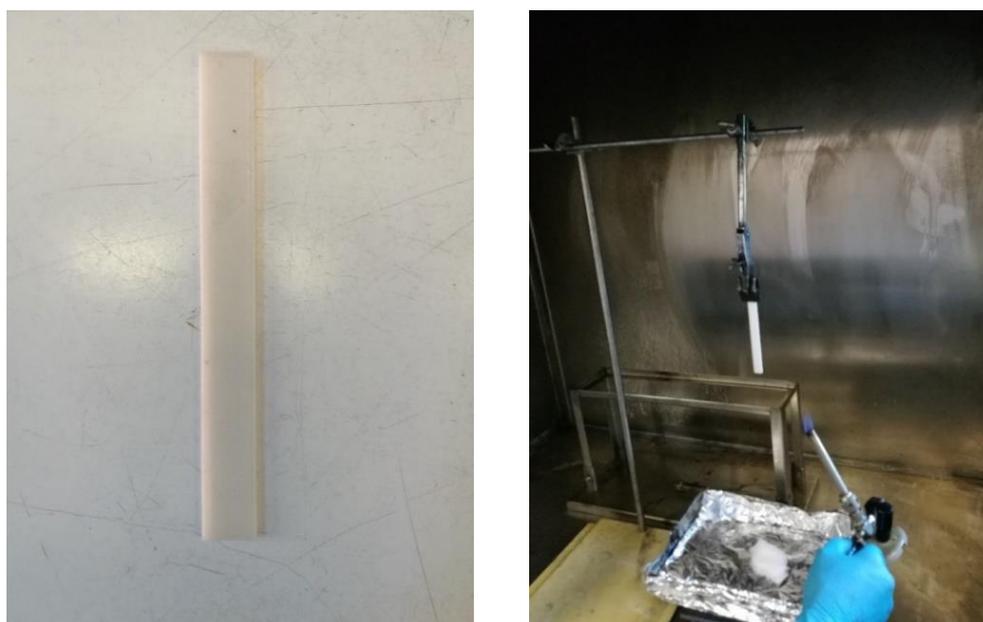


Figura 33 – A sx: provino per la prova UL-94 VB stampato 3D; a dx: apparato sperimentale.

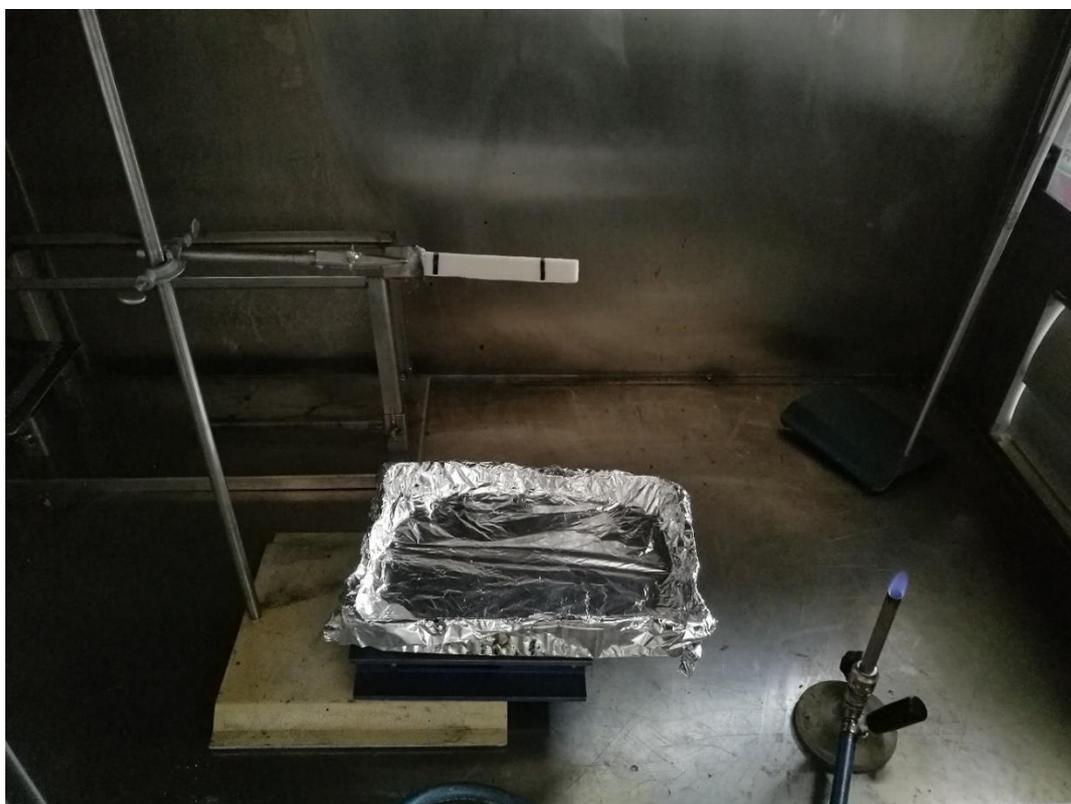
### *Horizontal burning*

L'altra prova effettuata su provini identici a quelli utilizzati per l'analisi UL-94 VB è quella di *horizontal burning (HB)*, che risponde alla normativa ASTM D 5132 [31]. Questa prova, meno severa della modalità *vertical burning (VB)*, presenta due soli tipi di classificazione del tipo passato/non passato, ed è utilizzata principalmente per calcolare la velocità di propagazione della fiamma. Essendo il provino tenuto fermo in posizione orizzontale, risulta più semplice e accurata la misurazione dei tempi e delle lunghezze di combustione. I parametri di superamento sono riportati in tabella 5 e l'apparato sperimentale in figura 34.

La normativa prevede in questo caso una singola applicazione della fiamma di 30 secondi. Il provino inoltre va ruotato di 45° sul suo asse rispetto al piano orizzontale e su di esso va marcato un tratto utile di 75 mm: quando la fiamma raggiunge il tratto si inizia a misurare il tempo e a fine prova si valuta la velocità dividendo la lunghezza del tratto bruciato (max 75 mm) per il tempo di propagazione della fiamma fino a spegnimento completo.

*Tabella 5 – Criteri di superamento della prova UL-94 HB.*

<b>Criteri / Condizioni</b>	<b>Classificazione</b>	
	<b>PASSATO</b>	<b>NON PASSATO</b>
Velocità di propagazione della fiamma	$\leq 100$ mm/min	$> 100$ mm/min
Velocità di propagazione laterale	$\leq 4$ in/min	$> 4$ in/min



*Figura 34 – Apparato sperimentale per la prova UL-94 HB.*

### 2.2.5. Prove al cono calorimetrico

L'ultima delle analisi volte a valutare il comportamento al fuoco dei vari materiali, è la prova al cono calorimetrico (ASTM 1354 [32]). In questo caso il materiale è forzato a bruciare tramite irraggiamento omogeneo, a cui il provino, posto nell'apposito porta-campioni, è sottoposto per mezzo di un elemento riscaldante a forma di tronco di cono. È previsto inoltre tra il cono e il campione, a distanza di 1.5 cm dalla sua superficie, l'utilizzo di una scintilla (*spark ignition*), che innesca i fumi generati dalla degradazione termica del provino sottoposto al forte riscaldamento. Il cono è collegato ad una cappa di aspirazione, che raccoglie i fumi di combustione e calcola la percentuale di ossigeno in essi; un sensore laser invece calcola l'opacità dei fumi.

Lo strumento utilizzato è un cono calorimetrico a consumo di ossigeno, prodotto da Fire Testing Technology (FTT) e l'apparato sperimentale è riportato in figura 35 e 36.

Il principio di funzionamento dell'analisi si basa sul rilevamento del livello di ossigeno nei prodotti volatili di combustione: questa concentrazione è correlabile al calore sviluppato dalla reazione di combustione, che rappresenta il principale parametro monitorato dal test. L'andamento di questo parametro nel tempo costruisce l'output della prova, ossia la curva di *Heat Release Rate (HRR)*, di cui un esempio è riportato in figura 37.

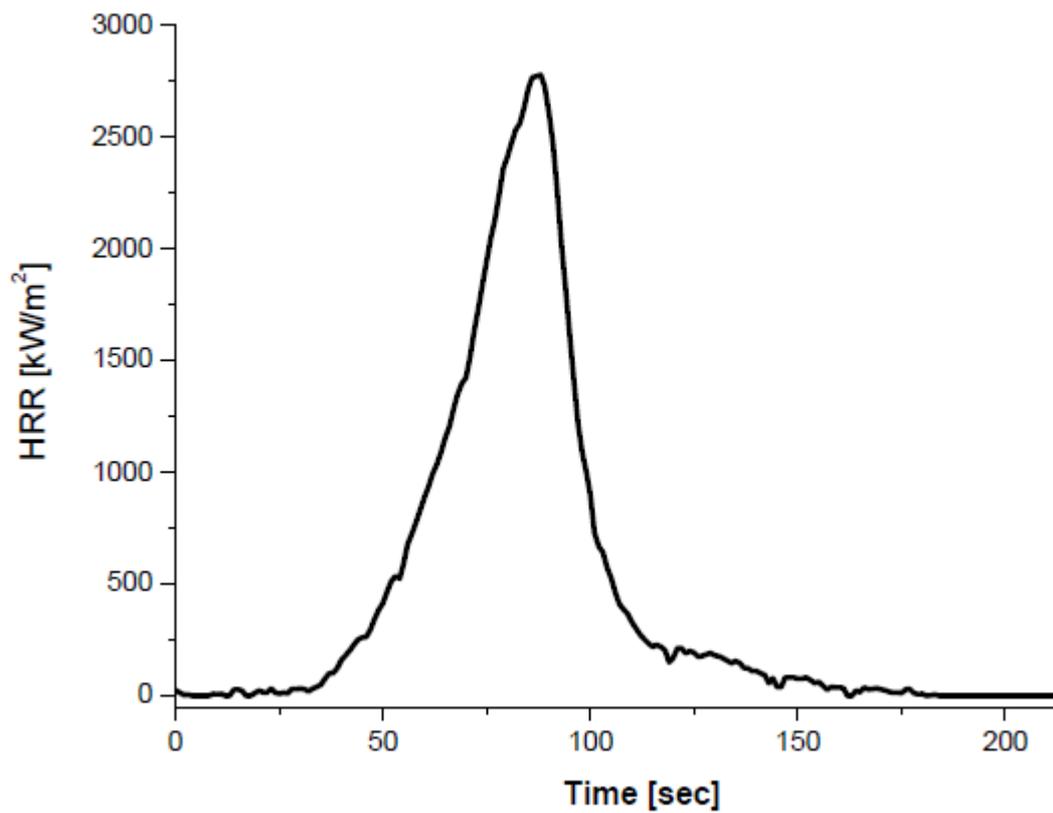
I provini utilizzati per queste prove sono di dimensioni 50x50x3 millimetri e durante la prova sono impostati parametri ambientali di umidità e temperatura rilevati, per una maggiore accuratezza di analisi.



Figura 35 – Cono calorimetrico.



*Figura 36 – Dettaglio su portacampioni e cono.*

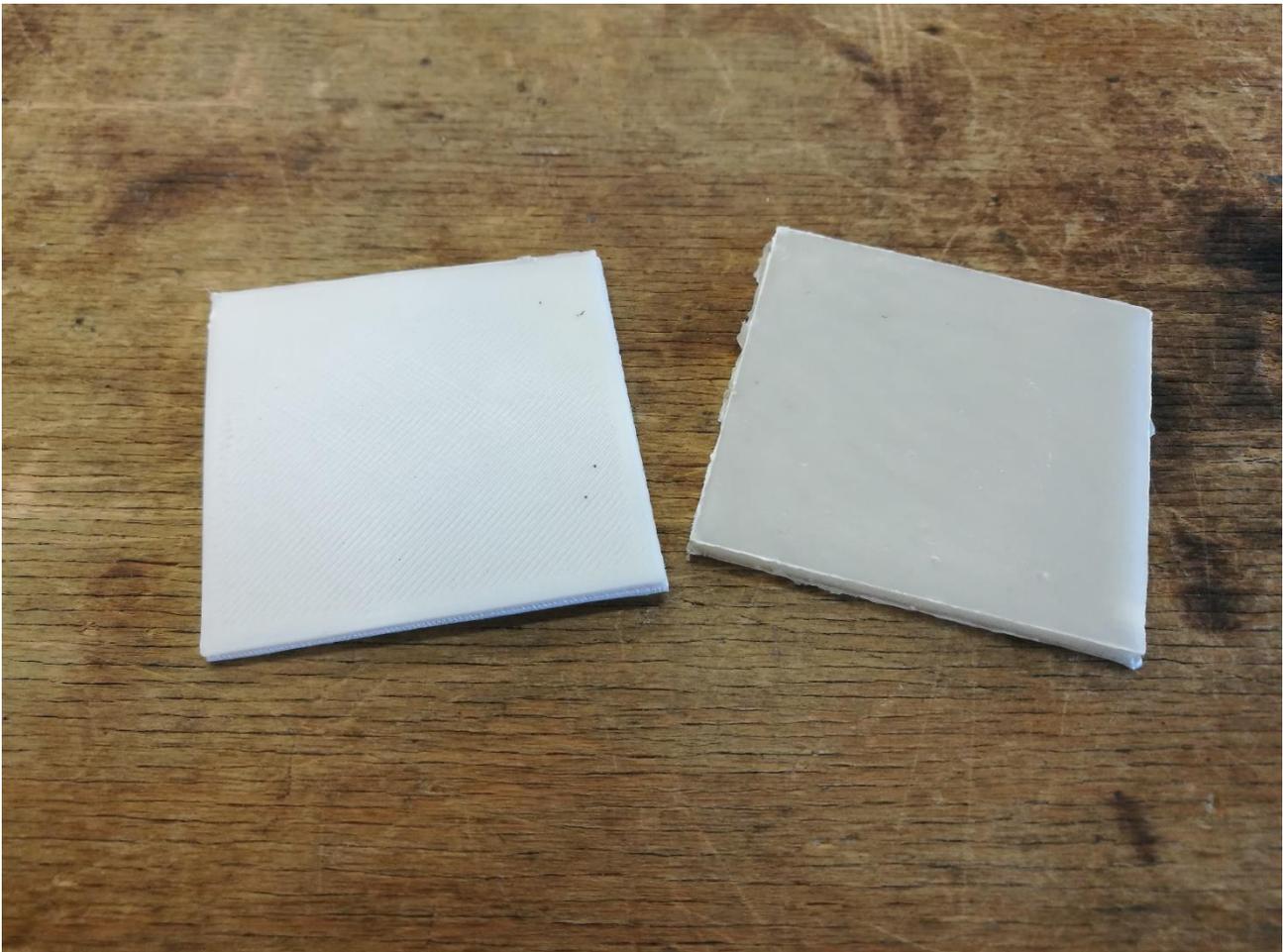


*Figura 37 – Curva teorica tracciata dall'analisi al cono calorimetrico. [17]*

I principali parametri ricavabili dall'analisi sono:

- HRR (*heat release rate*): velocità di rilascio del calore monitorata in tempo reale. Si misura in  $\text{kW/m}^2$ .
- TTI (*time to ignition*): questo valore rappresenta il tempo necessario all'inizio della fiamma sul provino ed è visibile sulla curva dove inizia la salita del picco.
- pkHRR (*peak heat release rate*): picco massimo della velocità di rilascio del calore, identificato con il massimo della curva. Si misura in  $\text{kW/m}^2$  e dà informazioni sulla pericolosità del materiale.
- THR (*total heat release*): è il calore totale rilasciato ed è ottenibile integrando la curva HRR nel tempo di analisi; visivamente è quindi rappresentato dall'area sottesa dalla curva. Si misura in  $\text{KJ/m}^2$ .
- TSR (*total smoke release*): dà informazioni sulla quantità e l'opacità dei fumi rilasciati durante combustione. La sua unità di misura è  $\text{m}^2/\text{m}^2$ .

Per la riproducibilità dei risultati ottenuti sono stati analizzati tre campioni per ogni tipo di materiale (figura 38) e i dati sono stati ricavati ed elaborati tramite l'apposito software collegato al macchinario.



*Figura 38 – Due provini per analisi al cono calorimetrico, a sinistra stampato 3D e a destra prodotto per stampa a compressione.*

### 2.2.6. Microscopia elettronica a scansione

L'unica analisi visiva svolta sui prodotti di lavorazione ottenuti dalle varie operazioni di filatura e stampa 3D, oltre ovviamente all'immane controllo visivo diretto, è la microscopia elettronica a scansione (SEM).

Questa tecnica utilizza un fascio di elettroni emessi da un filamento di tungsteno ed indirizzati sul campione, per effettuare analisi microscopiche morfologiche e chimiche. In particolare, due sono i funzionamenti principali disponibili, in base alla rilevazione effettuata:

- analisi degli elettroni *backscattered*, a più alta energia, che fornisce immagini più dettagliate in termini di eterogeneità di materiali;
- analisi degli *secondary electrons*, emessi dal materiale colpito dal fascio elettronico, che fornisce immagini ad alta risoluzione in termini di morfologia superficiale.

La preparazione dei campioni prevede la loro rottura fragile dopo immersione in azoto liquido, al fine di evitare deformazioni plastiche dovute a tagli o microvuoti, che altererebbero la reale morfologia del campione. La superficie così creata viene poi "dorata" con uno strato di oro o grafite per avere una superficie conduttiva, su cui gli elettroni possano essere indirizzati. Posizionati nell'apposito porta-campioni, i materiali da analizzare sono inseriti nella camera del microscopio, in cui viene generato il vuoto. A questo punto i materiali possono essere analizzati e fotografati.

Attraverso questo strumento si può anche effettuare un'analisi sulla composizione chimica di un determinato punto della superficie del campione. Questa analisi prende il nome di *Energy dispersive X-Ray Spectroscopy o Analysis* (EDS o EDX) e sfrutta i raggi X emessi dalla superficie colpita dal fascio elettronico.

Entrambe le analisi sono state svolte tramite l'utilizzo del microscopio LEO-1450VP (figura 39), prodotto da Zeiss, con un fascio elettronico a voltaggio pari a 20 kV.



Figura 39 – SEM LEO-1450VP, prodotto da Zeiss.

### 3.3. *Macchinari utilizzati per la lavorazione dei materiali*

Dopo la rassegna e la descrizione delle analisi svolte sui vari materiali, si procede ora con l'illustrazione dei macchinari utilizzati per la produzione dei provini, il compounding delle varie formulazioni polipropileniche, la filatura e la stampa 3D.

#### 2.3.1. *Produzione dei provini a compressione – Pressa*

Il primo strumento è la pressa P 200 T della Collin, utilizzata per la produzione dei provini per le analisi reologiche, delle analisi UL-94 e delle prove al cono calorimetrico.

Il semplice funzionamento di questo macchinario presenta la pressatura tramite due piatti, di cui uno mobile, del materiale contenuto all'interno degli stampi disegnati in una piccola lastra metallica. Una volta inserita la giusta quantità di materiale, gli stampi sono chiusi da due fogli di alluminio, a loro volta chiusi da due lastre metalliche piene coperte da teflon sulla superficie di contatto con l'alluminio. Questo "sandwich" è posizionato sul piatto inferiore. Impostando la pressione desiderata e la temperatura dei piatti desiderata, si procede con la pressatura per un certo tempo, dopo avere eseguito un degasaggio manuale, chiudendo e aprendo velocemente la pressa un paio di volte.

A fine ciclo, un sistema di raffreddamento ad acqua riporta i piatti a temperatura ambiente. Estratto e smontato il sandwich, i campioni sono prelevati manualmente e gli stampi puliti per un nuovo ciclo di pressatura.

In figura 40 è presente la foto del macchinario.



Figura 40 – Pressa Collin P 200 T.

### 2.3.2. Compounding – Estrusore bivate

Per la preparazione di compounding tra il PP COPO MFI 12 e il talco IMI FABI HTP è stato utilizzato unestrusore bivate Liestriz (figura 43).

Lo strumento è dotato di due dosatori gravimetrici, con cui generare una portata costante e controllata di polimero e carica, un profilo vite costituito da vari elementi assemblabili, una piscina d'acqua per il raffreddamento, un flusso di aria compressa per l'asciugamento e una taglierina a valle, che taglia automaticamente l'estruso in pellets molto piccoli dell'ordine di 2-3 mm.

I parametri principali impostabili e monitorabili durante l'estrusione tramite il pannello di controllo della macchina sono:

- Profilo di temperatura dei vari segmenti della vite, fino ad un massimo di 9. Le temperature utilizzate per le estrusioni sono riportate sul pannello di controllo della macchina, in figura 41.
- Portata di materiale, regolata attraverso i dosatori gravimetrici.
- Velocità di rotazione della vite.
- Corrente assorbita, che rispecchia la coppia applicata alla vite da parte del motore che la fa ruotare.
- Pressione nella testa di estrusione.

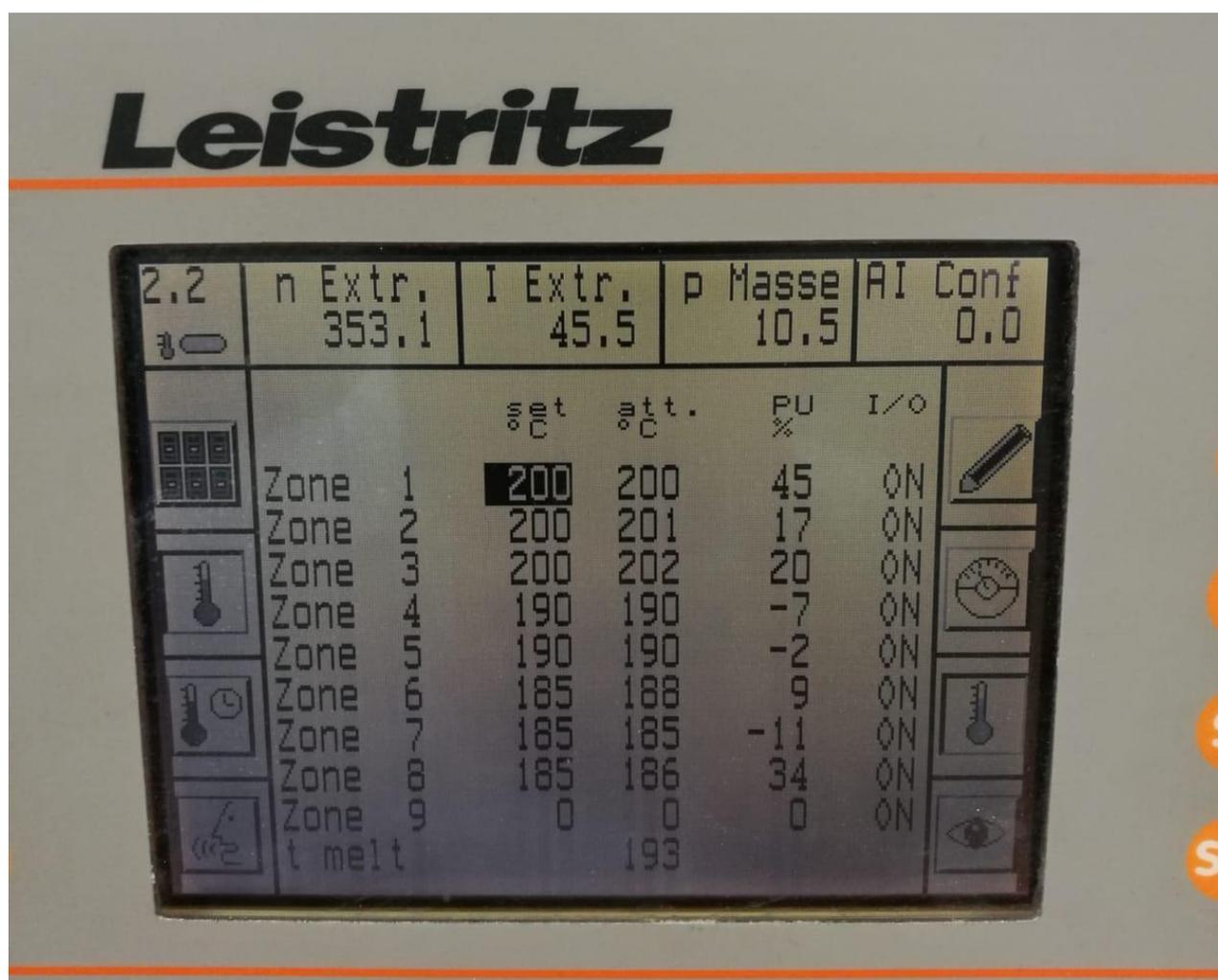


Figura 41 – Pannello di controllo dell'estrusore bivate.

Grande attenzione è rivolta al profilo-vite, primo aspetto da ottimizzare in base al risultato che si vuole ottenere e ai materiali con cui si lavora. In questo caso i vari elementi di trasporto, distribuzione e masticazione sono visibili in figura 42.

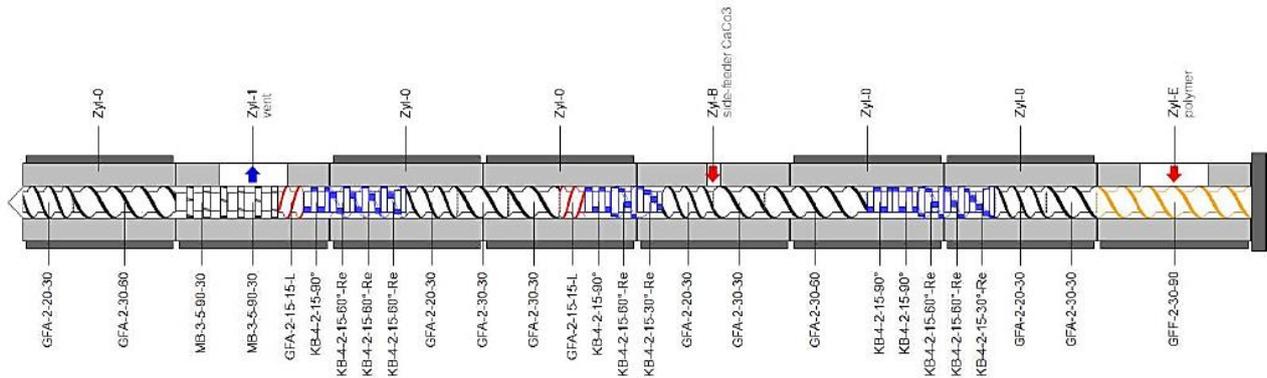


Figura 42 – Profilo-vite utilizzato per il compounding.

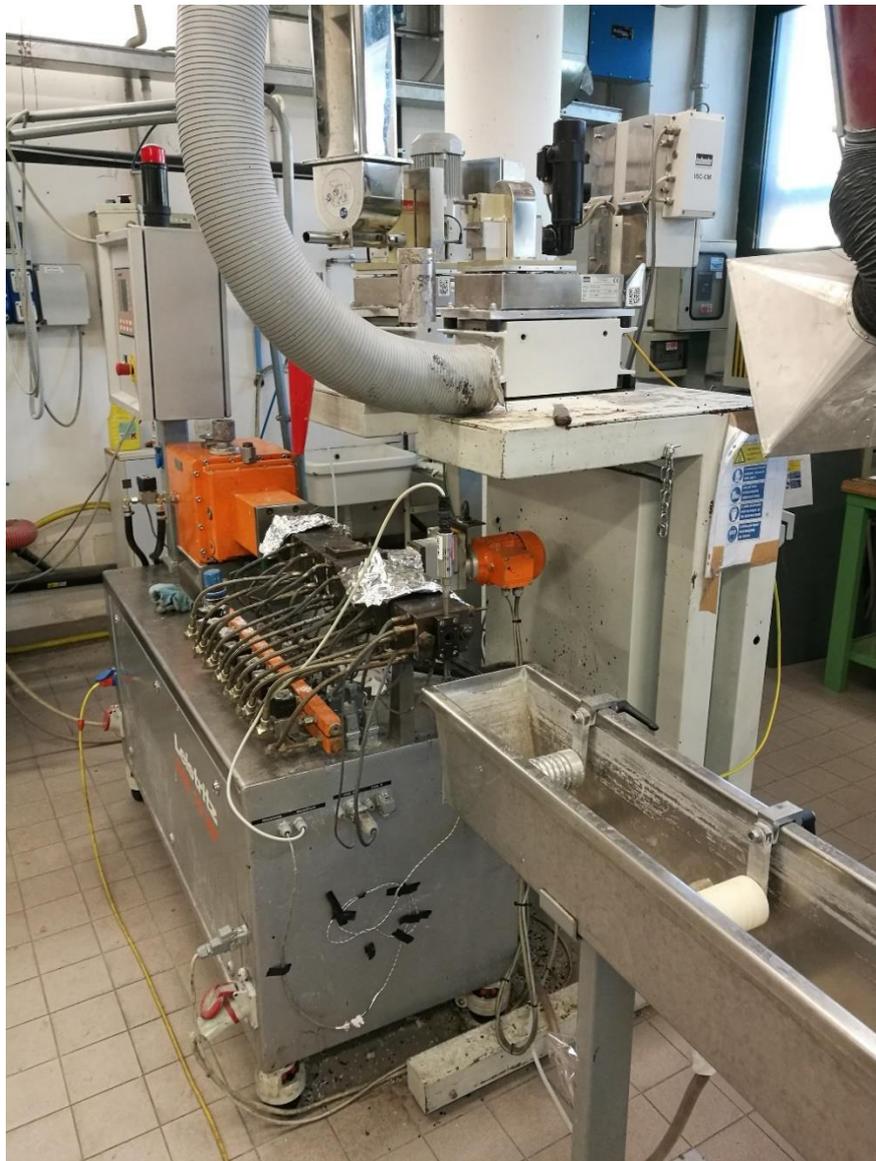


Figura 43 – Estrusore bivate utilizzato per il compounding.

### 2.3.3. Produzione filo – estrusore 3devo

Come già sottolineato, uno dei due passi fondamentali per la realizzazione dei provini stampati 3D, oltre all'ottimizzazione dei parametri della tecnica FDM stessa, è la fabbricazione del filamento di alimentazione. Per questa operazione si è utilizzato un piccolo estrusore prodotto dalla 3devo, il modello Next 1.0 Advanced (figura 44 e 45), con una temperatura massima raggiungibile di 350°C.

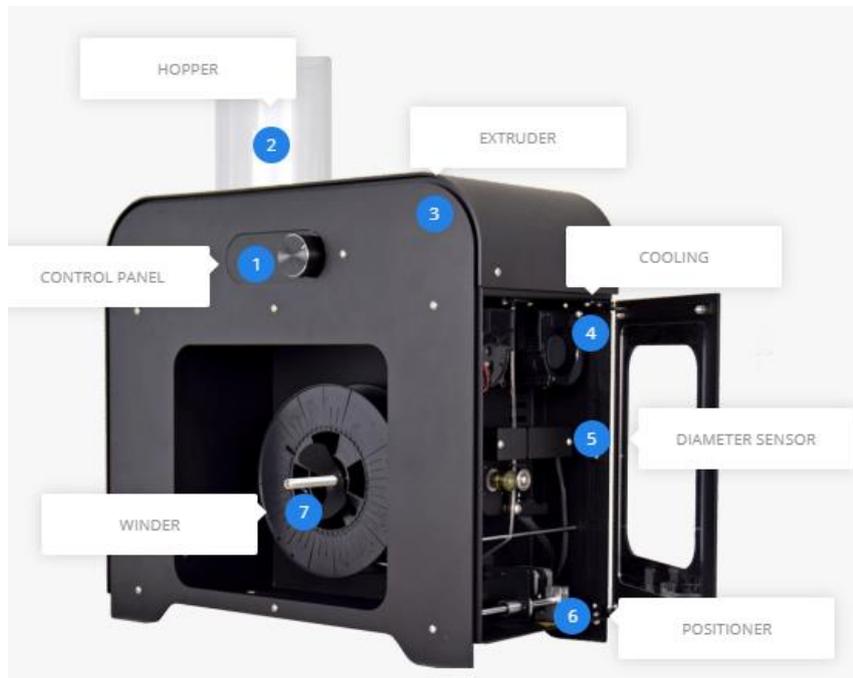


Figura 44 – Estrusore Next 1.0 Advanced della 3devo, utilizzato per la fabbricazione del filamento.

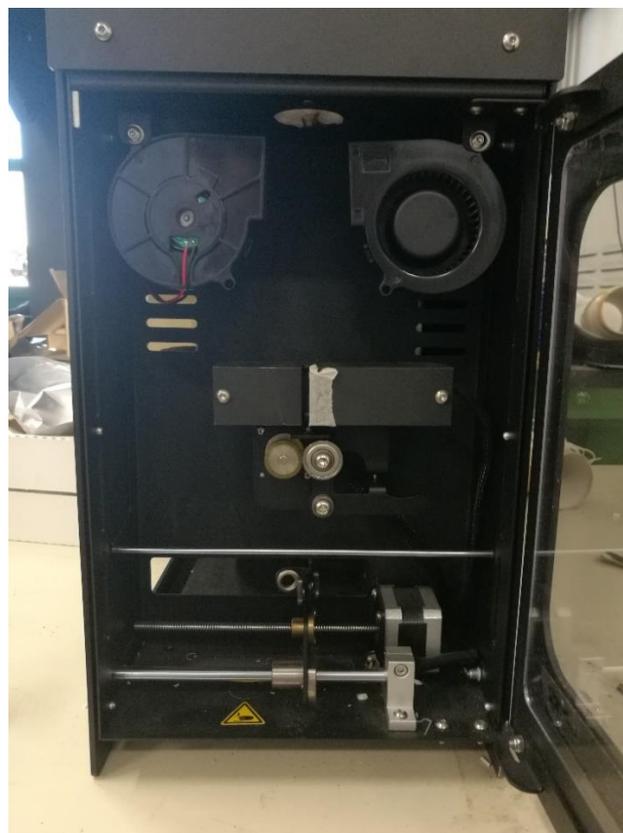


Figura 45 – Dettaglio della bocca di estrusione, ventole, laser e rulli di trascinamento.

Il sistema di funzionamento è quello di un semplice estrusore monovite, con alimentazione di materiale e direzionamento del filo manuali. In particolare, il materiale inserito dall'alto nel cilindro trasparente (punto 2 nella figura) viene alloggiato nella tramoggia e raggiunge la vite attraverso un'apertura. La vite (punto 3 in figura) ruota a velocità e a temperature controllate dal pannello di controllo (1). Il materiale è quindi forzato attraverso l'ugello e subito raffreddato dalle ventole (4); successivamente passa attraverso il sensore di diametro (5) e viene inserito manualmente tra due piccoli rulli, uno collegato al motore e l'altro movimentato dal contatto col filamento e avente posizione regolabile tramite una molla; in questo modo il materiale è trascinato con velocità pari a quella di rotazione dei rulli. Una volta stabilizzato il flusso, la bobina (7) può essere messa in movimento: ad essa viene agganciato manualmente il filo, dopo averlo alloggiato nel posizionatore (6) che lo indirizza in modo che venga arrotolato correttamente.

Una funzione presente nel pannello di controllo permette la regolazione automatica della velocità dei rulli di stiro in base ai valori registrati dal sensore laser, che monitora il diametro in tempo reale. Se disattivata, il regolamento della velocità viene invece effettuato manualmente tramite il pannello di controllo (figura 46).

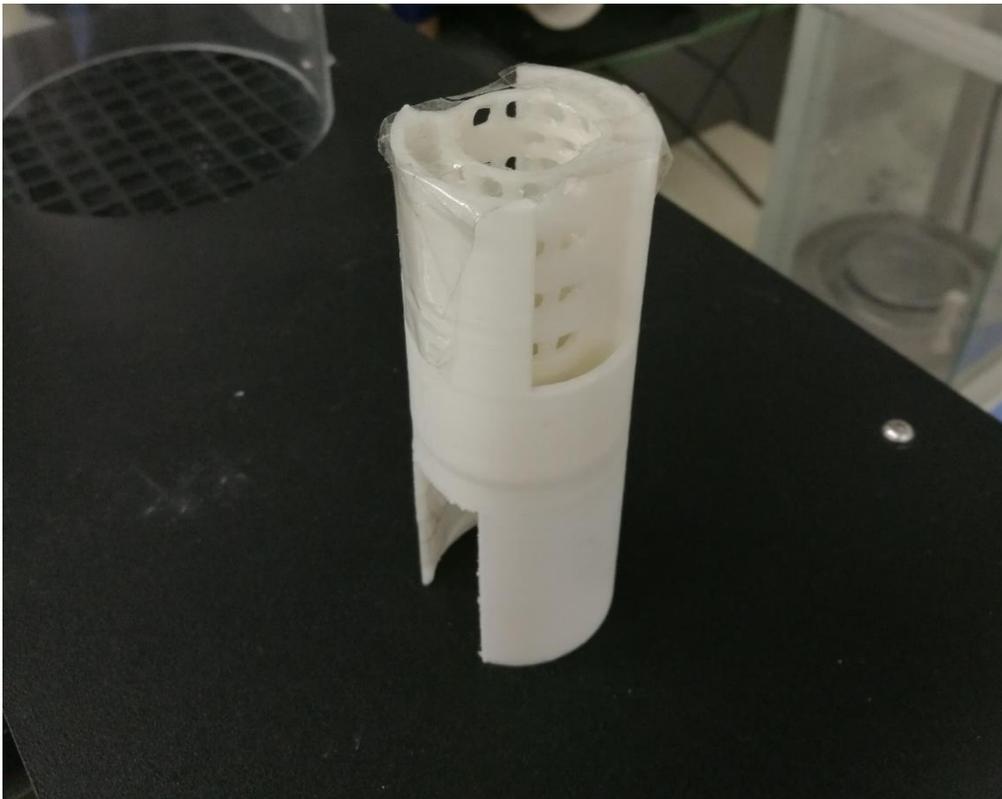


Figura 46 – Pannello di controllo nella sua schermata principale.

I parametri da impostare prima e durante l'estrusione sono:

- Profilo di temperatura, diviso in 4 temperature in base alla posizione sulla vite. Questo parametro è molto importante per raggiungere la giusta viscosità, soprattutto nelle vicinanze della bocca di estrusione, perché una temperatura troppo alta rende più difficile il controllo del diametro, con il risultato di un filo ondulato, mentre una temperatura troppo bassa porta ad un filo molto rugoso e velocità di estrusione limitate.
- Velocità di rotazione della vite, espressa in rpm, impostabile con una sensibilità di 0.1 rpm. Questo parametro influenza in modo importante la portata di materiale estruso e deve essere massimizzato per aumentare la produttività. Il problema con alte velocità è il controllo sul diametro, che è più difficile.
- Percentuale di funzionamento delle ventole di raffreddamento.
- Diametro di riferimento per il sensore (per il funzionamento automatico) oppure velocità di rotazione dei rulli di tiraggio (per il funzionamento manuale).

Per quanto riguarda il raffreddamento, il fatto di avere due ventole rende in qualche modo direzionale il raffreddamento e questo, a causa dell'alto ritiro dovuto all'elevata percentuale di cristallinità nel caso del polipropilene, ha reso necessario l'utilizzo di un diffusore, che deviasse il flusso d'aria in modo da renderlo omogeneo e minimizzare quindi il problema dell'ovalizzazione del filo. Il componente utilizzato è riportato in figura 47 ed è stato stampato con il filamento di PLene T15, utilizzando la stampante 3D del laboratorio. Dall'immagine si intuisce come il flusso d'aria entri dalle fessure laterali superiori, venga deviato dalle pareti e proiettato attraverso i fori sul filo, che scorre all'interno del diffusore.



*Figura 47 – Diffusore utilizzato per omogeneizzare il flusso d'aria di raffreddamento.*

### 2.3.4. Stampa 3D – Roboze One & software Simplify 3D

#### Stampante 3D

La stampante utilizzata è il modello ONE della ROBOZE (figura 49). È una stampante triassiale di dimensioni ridotte, con un piatto di stampa di dimensioni pari a 28 cm x 34 cm, a camera semichiusa, poiché presenta una sorta di “coperchio” rimovibile, da cui si può movimentare manualmente l’ugello di estrusione ed inserire il filo nella camera di alimentazione. È dotata di due ugelli di diametro differente, 0.4 mm e 0.6 mm, e di un piatto di stampa rimovibile per facilitare l’estrazione del pezzo stampato e la pulizia; il piatto è ancorato al suo supporto magneticamente. È presente un pannello di controllo touch screen, da cui effettuare tutte le operazioni di comando della macchina:

- **Movimentazione automatica.** La posizione dell’estrusore (assi X-Y) e quella del piatto di stampa (asse Z) sono regolabili con questa funzione. Un comando permette la movimentazione manuale.
- **Temperature.** Sono impostabili le temperature dell’ugello ( $T_{max}$  di 300°C) e del bed ( $T_{max}$  di 100°C).
- **Estrusione.** Con questo comando si avvia il piccolo cilindro dentato che cattura il filo e lo spinge nella camera di alimentazione fin dentro l’ugello. È azionabile sia in senso orario che antiorario, in modo da permettere anche la rimozione del filamento.
- **Livellamento.** È la funzione che permette il regolamento manuale del piano di stampa: una linguetta metallica di spessore pari a 15 micron è fatta passare tra il piatto e l’ugello, posizionato automaticamente dalla macchina ai quattro vertici del rettangolo immaginario di stampa, a contatto con il piatto. Tramite quattro viti che stringono o allentano altrettante molle, è possibile regolare l’altezza del piatto rimovibile, in modo che la forza da applicare per infilare la linguetta metallica sia la medesima nei quattro punti di applicazione. Questa funzione è fondamentale per la riuscita di una buona stampa, in quanto un cattivo livellamento porta ad una distanza troppo grande o troppo ridotta del piatto dall’ugello di stampa, con conseguente mancanza di adesione o schiacciamento dei layer stampati.
- **Ventole.** Sono presenti due ventole in corrispondenza dell’ugello di estrusione, il cui flusso di aria calda è regolabile tramite questa sezione del pannello di controllo.

Sempre attraverso questo schermo touch screen (figura 48) si avvia la stampa caricando il file .gcode presente su una scheda SD inserita nella macchina. Durante la stampa sono regolabili le temperature e l’intensità delle ventole.

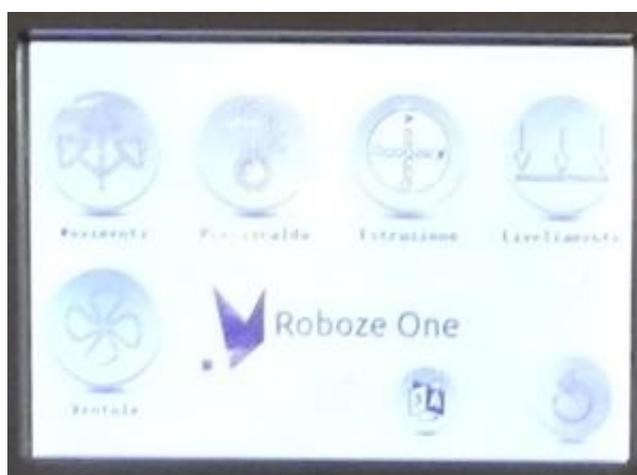
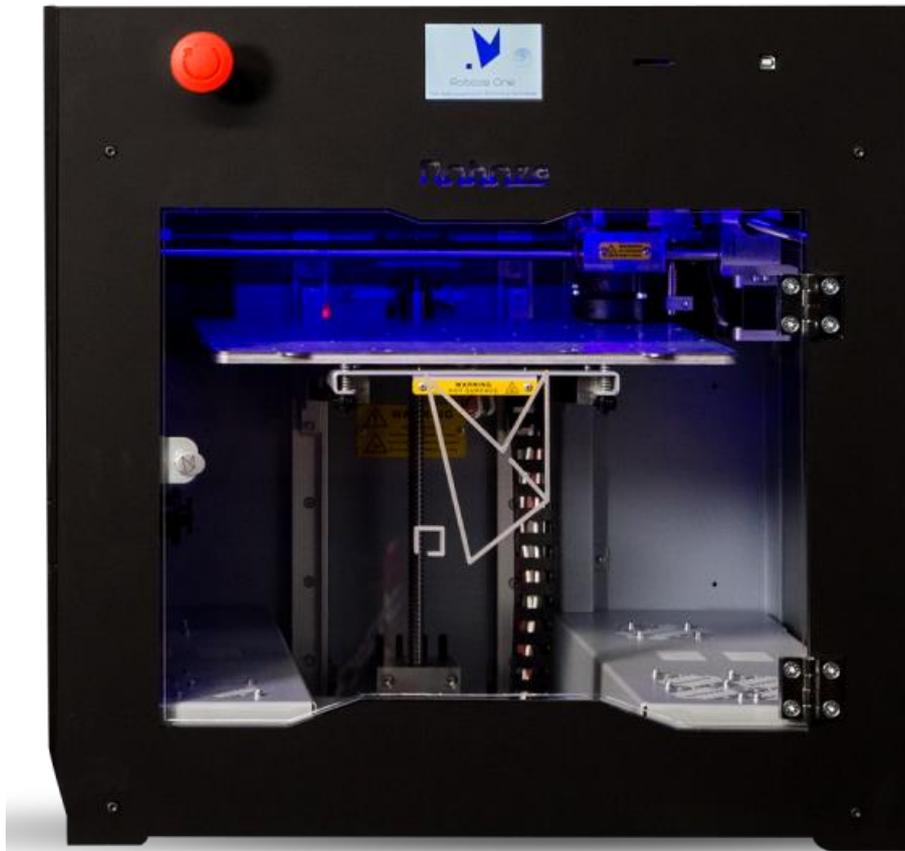


Figura 48 – Pannello di controllo della stampante 3D.



*Figura 49 – Stampante Roboze One. [33]*

### *Software*

Il software utilizzato per generare i file di stampa è Simplify 3D. Tramite questo programma è possibile svolgere tutte le operazioni necessarie sui parametri e le dimensioni di stampa, una volta caricato, il disegno 3D del pezzo da stampare, realizzato esternamente tramite un software CAD: in questo caso è stato utilizzato SolidWorks, versione 2018.

Osservando la schermata principale del software (figura 50), sono individuabili 4 sezioni:

- **Riquadro Models.** In questa sezione si caricano gli oggetti 3D da stampare e si modificano la loro posizione, l'orientamento e le dimensioni.
- **Riquadro Processes.** Qui sono modificabili tutti i parametri di stampa.
- **Toolbar** (a destra). In questa barra verticale è presente una serie di comandi per agire sull'oggetto o sulle impostazioni della stampante.
- **Preview Area.** Questo è il riquadro più spazioso e fornisce l'anteprima di stampa. Sono presenti due schermate di questo tipo, una riguardante l'anteprima delle specifiche geometriche della stampa (build table in figura) e una in cui è possibile sezionare l'oggetto layer by layer, per analizzarne la velocità di stampa, il riempimento e il tempo di stampa. Le diverse colorazioni dell'oggetto in figura 51 corrispondono a diverse velocità di stampa, come illustra la legenda in altro a sinistra.

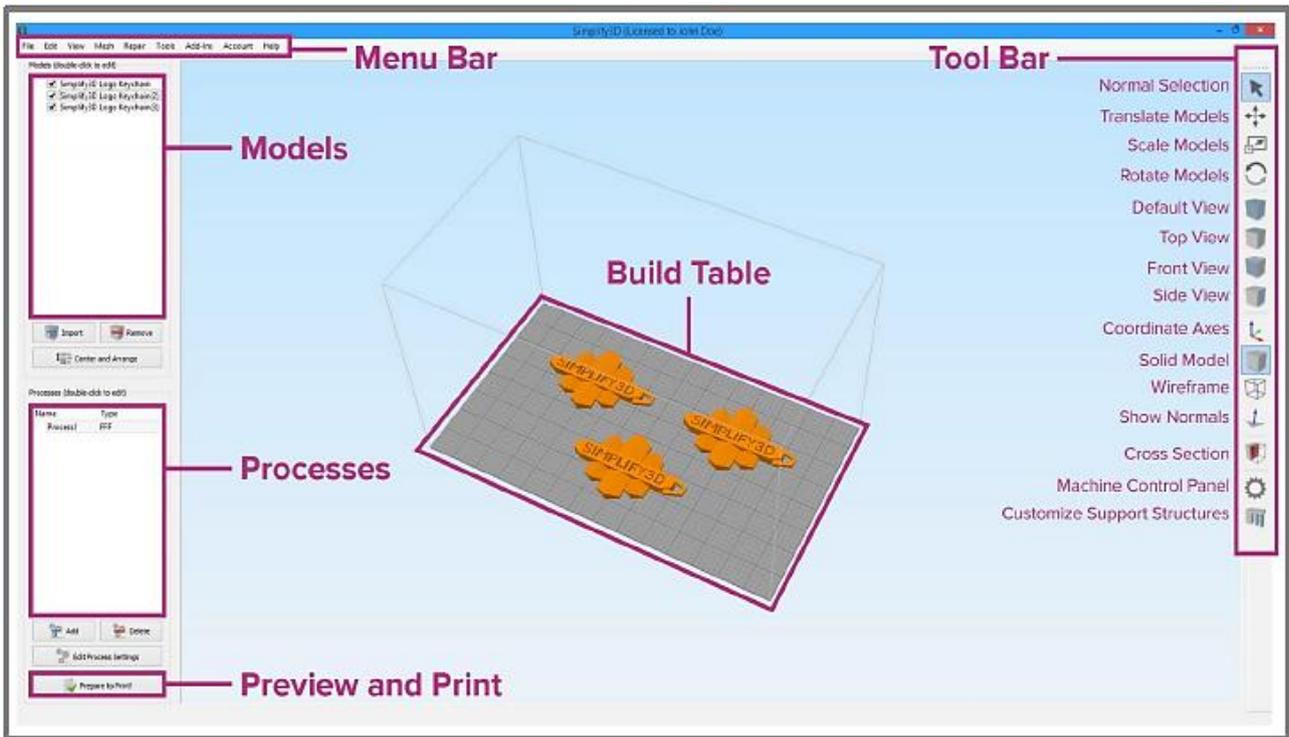


Figura 50 – Schermata principale del software Simplify 3D

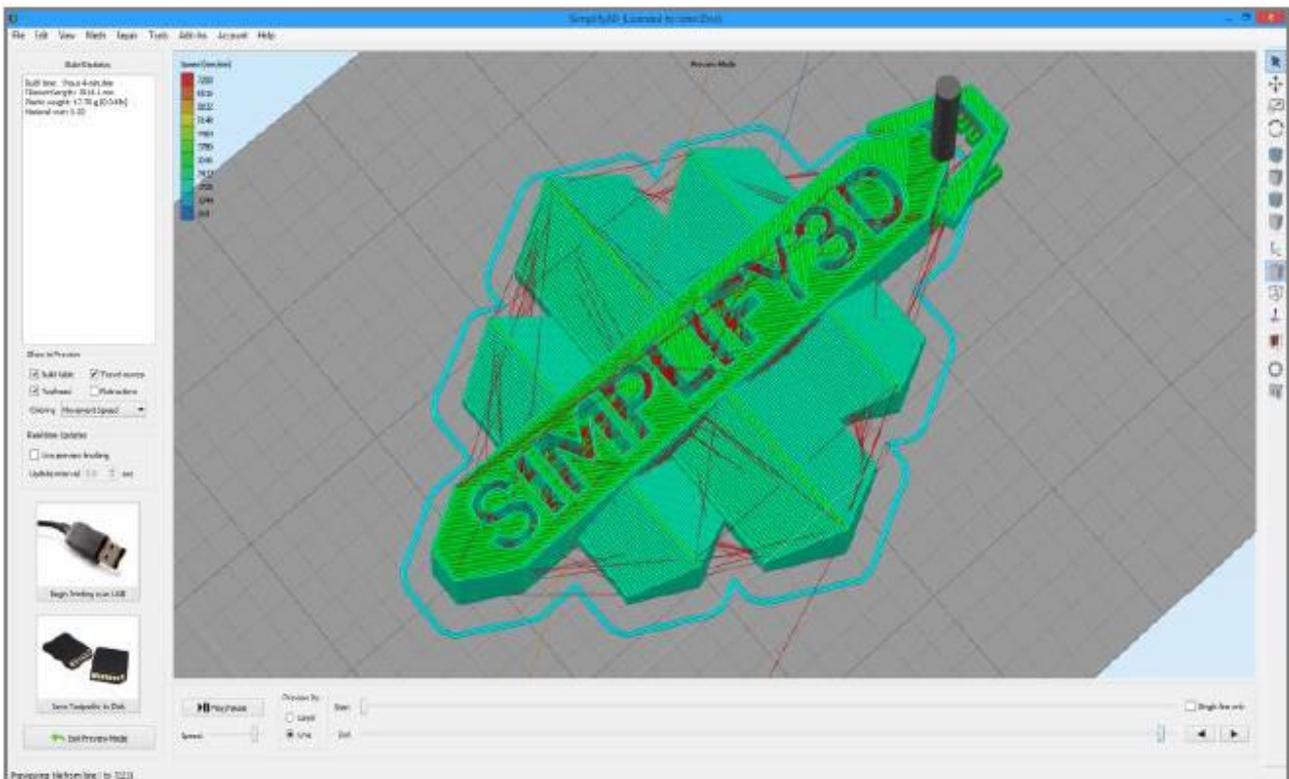


Figura 51 – Preview Area per la visualizzazione layer by layer.

Per quanto riguarda il pannello di creazione del processo (figura 52), e quindi la regolazione di tutti i parametri di stampa, è necessario ribadire che l'elevato numero di parametri modificabili è in realtà di dubbia utilità, poiché come sottolineato nella sezione *Parametri* al capitolo secondo di questo elaborato (pagina 8), studi scientifici dimostrano la scarsa influenza sulle proprietà finali dello stampato di alcuni di essi e di molti altri sono in corso verifiche sperimentali.

Come si può vedere dalla figura sono presenti varie sezioni:

- **Extruder.** Contiene i parametri riguardanti l'estrusore e le modalità di estrusione del materiale. La ritrazione del materiale serve ad evitare sbavature (*oozing*) durante la movimentazione dell'ugello a fine di ogni strato.
- **Layer.** Parametri relativi allo spessore dei layer e al numero di strati totalmente riempiti alla base e alla copertura dell'oggetto, nonché il numero di pareti e le impostazioni relative alla stampa del primo layer.
- **Additions.** Parametri relativi alle strutture ausiliarie, come Raft e Skirt.
- **Infill.** Riempimento e molti altri parametri, come la scelta del pattern di riempimento e il livello di sovrapposizione del layer sulle pareti.
- **Support.** Parametri di regolazione delle strutture di supporto di stampa.
- **Temperature e Cooling.** Scelta delle temperature e dell'intensità di azione delle ventole, regolabili in base al layer di stampa.
- **G-Code e Scripts.** Istruzioni specifiche per il funzionamento della stampante.
- **Speeds.** Scelta delle velocità di stampa, con riguardo alle pareti, alle strutture di supporto e al primo strato. È presente un'impostazione che riduce automaticamente della percentuale voluta la velocità di stampa, se il layer presenta un tempo di deposizione inferiore ad un certo valore, anch'esso regolabile
- **Other.** Parametri utili in caso di stampa di più oggetti contemporaneamente.
- **Advanced.** Ulteriori opzioni per il comportamento della macchina in base a varie situazioni.

Figura 52 – Riquadro di ottimizzazione del processo. Evidenziata la sezione riguardo l'estrusore.

## 4. RISULTATI E DISCUSSIONE

### 4.1. Ricerca delle condizioni per un PP stampabile

#### 4.1.1. Analisi sul PLene T 15

Acquistato sotto forma di bobina, il materiale è stato tagliato manualmente in piccoli pellets, adatti sia come campioni tal quali, sia per fabbricare provini dalla geometria più complessa.

Le analisi svolte sul materiale hanno riguardato le sue temperature caratteristiche (analisi DSC), la presenza di additivi (analisi TGA) e la loro natura chimica (analisi FTIR), il suo comportamento reologico (prove di viscosità).

#### Analisi DSC

L'analisi è stata svolta impostando una rampa di temperatura da -40 a 260°C.

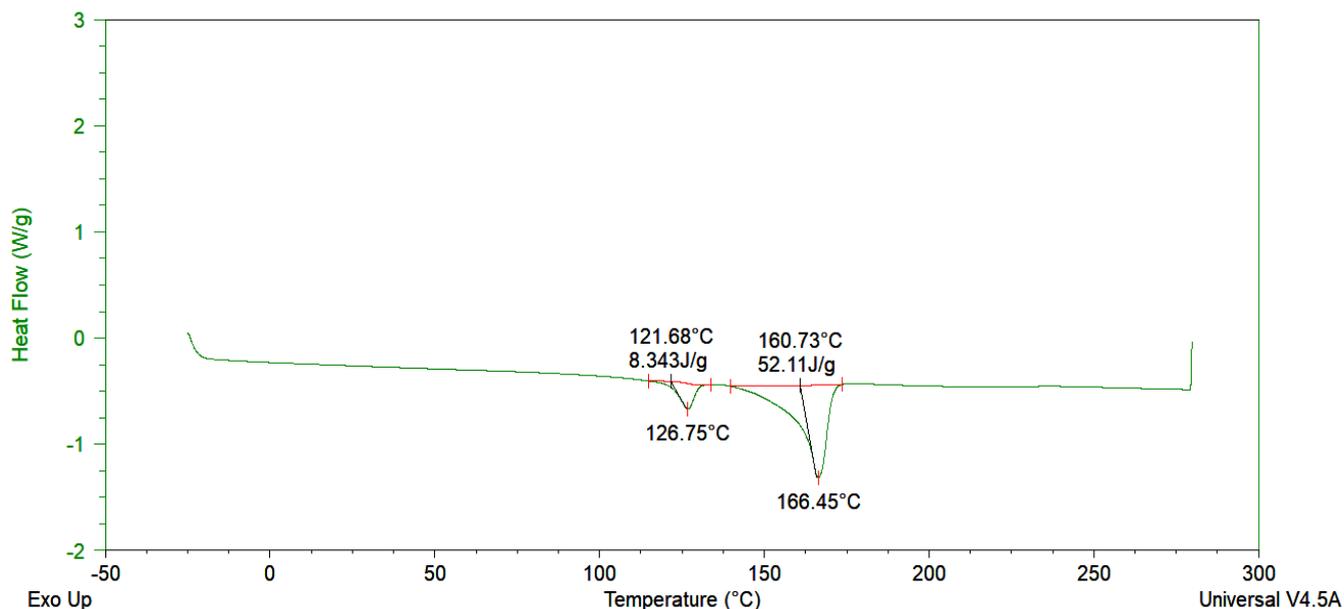


Figura 53 – Risultato analisi DSC svolta sul PLene T 15.

Analizzando pellets tal quali, si è trovata la curva in figura 53, corrispondente al secondo ciclo di riscaldamento, tramite il quale si sono individuate le seguenti temperature caratteristiche:

- temperatura di fusione primo picco, pari a 126.7°C, con un calore scambiato di 8.3 J/g;
- temperatura di fusione secondo picco, pari a 166.4°C, con un calore scambiato di 52.1 J/g.

Questo risultato è molto importante perché rivela la presenza di due polimeri in miscela o copolimerizzati, di cui quello più abbondante è sicuramente polipropilene, che resistono a temperature diverse: il primo requisito per replicare il PLene T 15 è quindi formulare un materiale costituito da due polimeri in miscela o da un copolimero.

## Analisi TGA

Sempre utilizzando pellets, secondo le modalità descritte nel capitolo precedente, la curva generata dall'analisi termogravimetrica (figura 54) ha invece evidenziato la presenza di un filler inorganico, la cui percentuale è del 17,3%: ovviamente questo dato può non essere assoluto poiché si analizza sempre solo una piccola porzione di materiale, ma il campione potrebbe avere anche una quantità di carica al suo interno leggermente differente. Per ragioni statistiche l'analisi è stata svolta una seconda volta, confermando una carica di 17,2%.

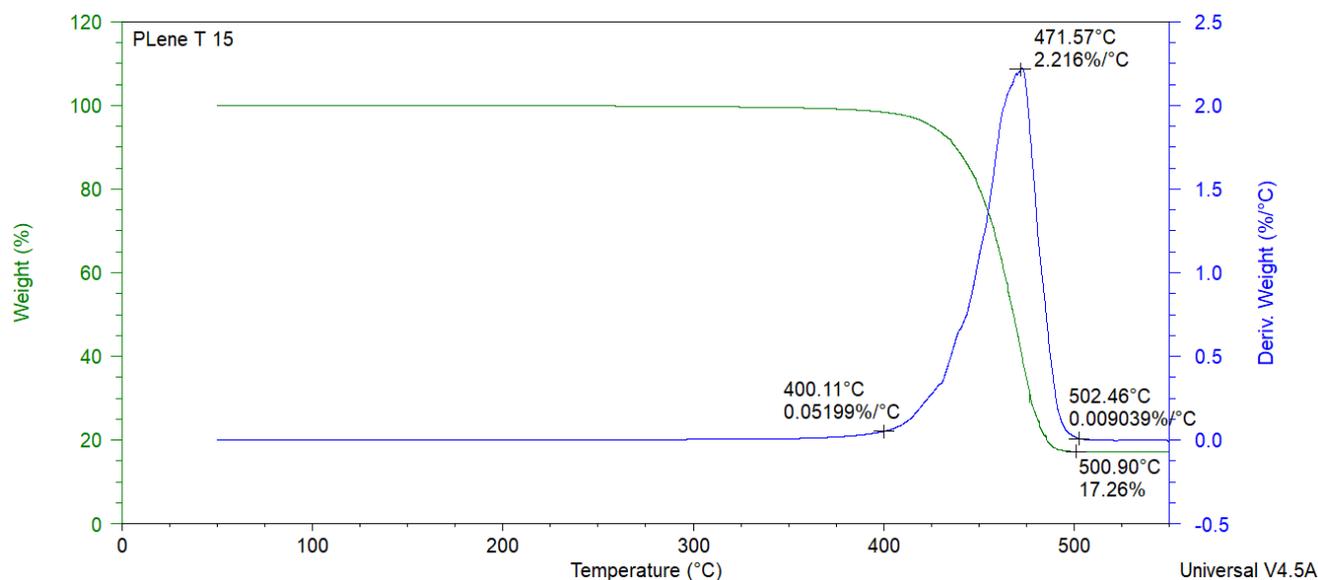


Figura 54 – Risultato analisi TGA sul PLene T 15.

## Analisi FTIR

La carica residua dalla TGA è stata analizzata con spettroscopia ATR-FTIR e lo spettro (figura 55) rivela i tipici picchi di assorbimento del talco. Confrontando infatti i picchi di questo spettro con gli spettri standard presenti in letteratura, si riconoscono:

- un picco a  $3675\text{ cm}^{-1}$ , corrispondente alla vibrazione dei gruppi idrossilici legati al Si (SI-OH).
- un picco a  $963\text{ cm}^{-1}$ , corrispondente allo *stretching* del legame silossanico Si-O-Si.
- un picco a  $666\text{ cm}^{-1}$ , corrispondente alla vibrazione del legame Si-O-Mg.

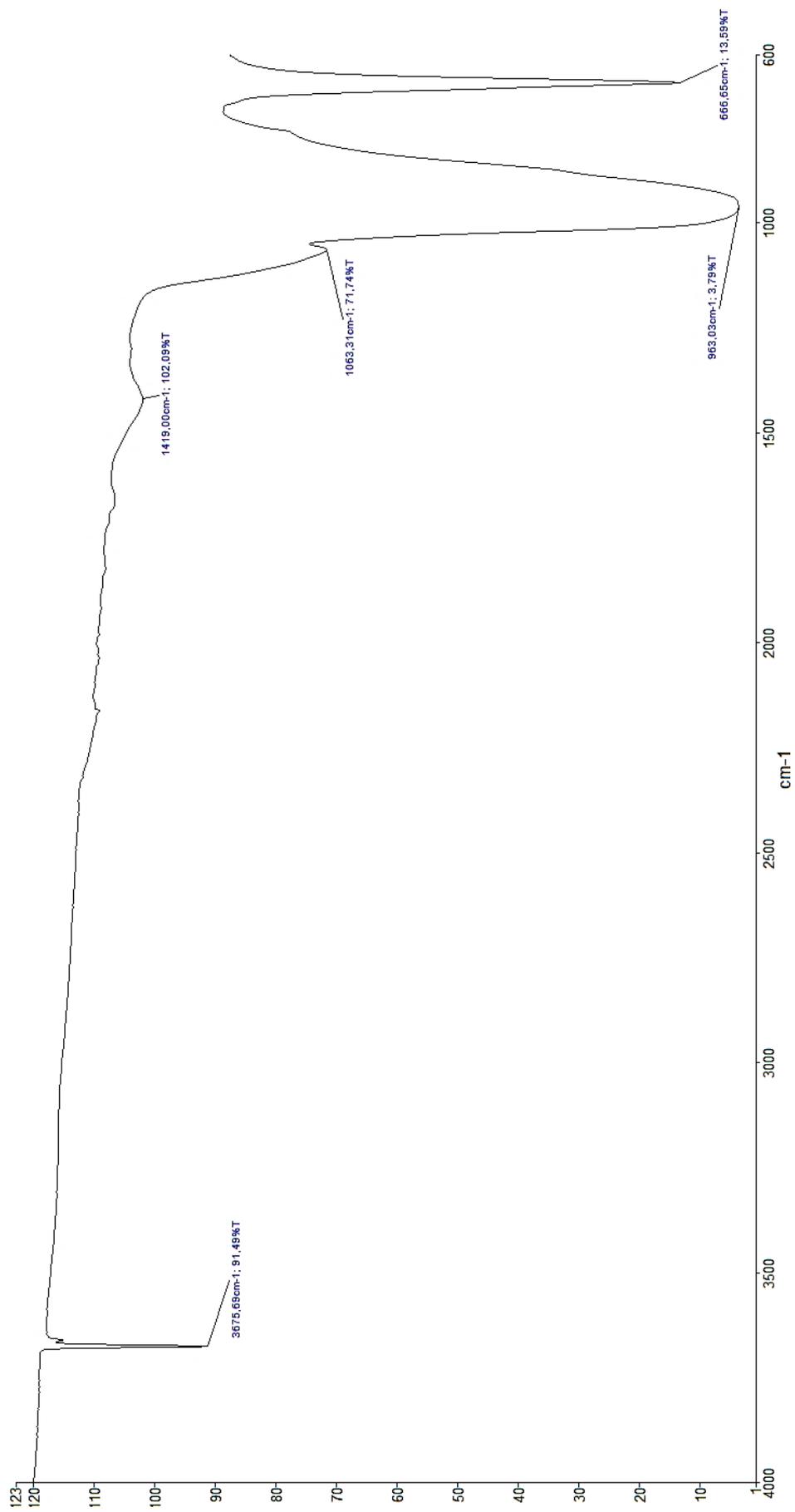


Figura 55 – Spettro FTIR della carica inorganica del PLene T 15.

### *Analisi reologica*

Si è poi passati all'ottenimento della curva reologica del PLene T15.

Per ottenere i provini a forma di disco, di diametro pari a 25 mm (figura 56), necessari per le analisi al reometro rotazionale, si è utilizzata la pressa Collin, posizionando i pellets nell'apposito stampo e seguendo le procedure indicate nel capitolo precedente. I parametri sperimentali sono riportati nella tabella 6.

*Tabella 6 – Parametri della stampa a compressione dei provini per l'analisi reologica.*

<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
Temperatura	210°C
Pressione	100 bar
Tempo di mantenimento	3 min



*Figura 56 – Provini utilizzati per l'analisi reologica.*

Stampati i provini, si sono svolte le analisi reologiche di *strain sweep* e *frequency sweep*, che hanno riportato la curva reologica a 260°C riportata in figura 57. La scelta di analizzare la reologia a questa temperatura è stata fatta in base alla scheda tecnica del materiale, poiché questa risulta la temperatura ideale per la stampa 3D.

Guardando la curva, risulta spiccato il comportamento non-Newtoniano (che conferma la presenza della carica), che fa impennare il valore di viscosità a bassi shear rate. I due moduli  $G'$  e  $G''$  hanno un andamento parallelo, fattore che implica una non sovrapposizione delle due curve o un'incidenza ad altissime velocità di deformazione: non è in questo caso evidenziabile una *frequenza di crossover*, per cui le catene polimeriche non andranno incontro a completo rilassamento.

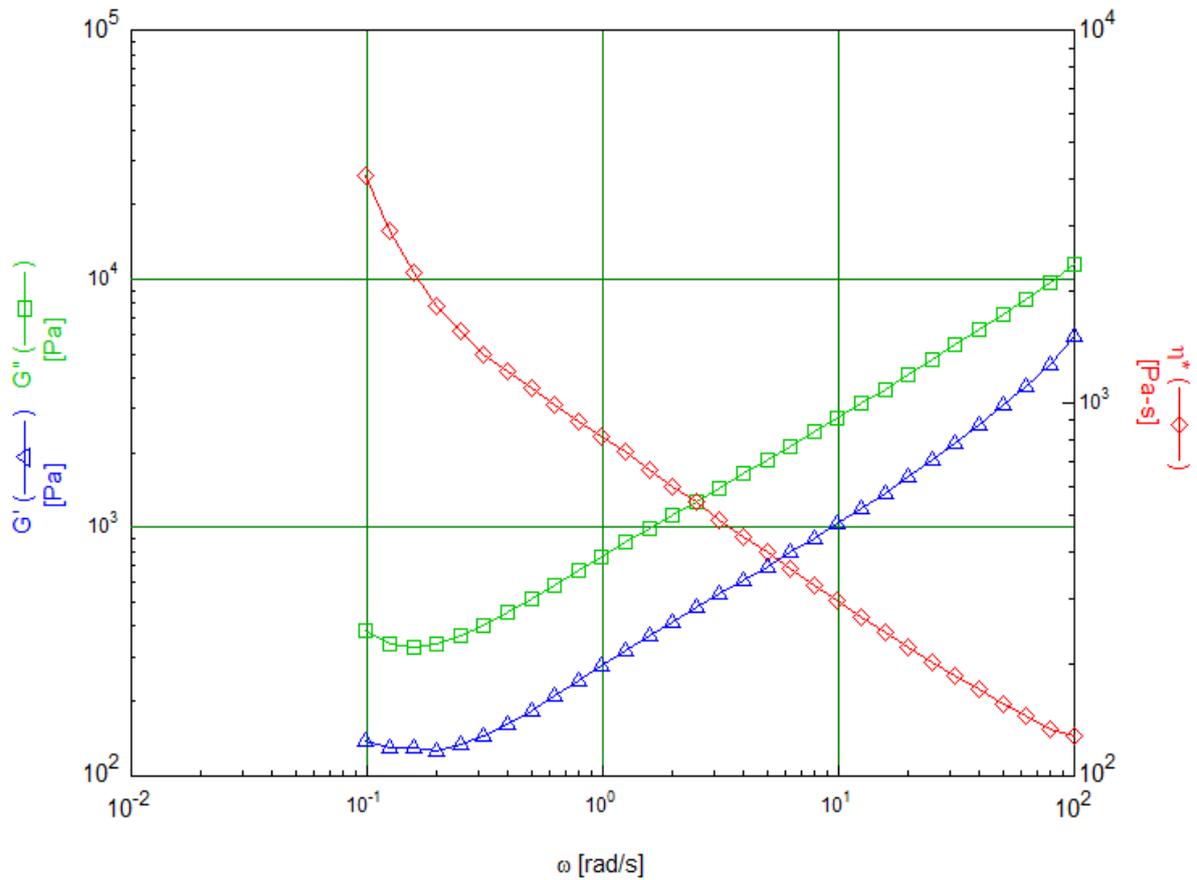


Figura 57 – Curva reologica di viscosità, moduli  $G'$  e  $G''$  del PLene T 15.

#### Riepilogo delle caratteristiche del PLene T 15

Il PLene T 15 risulta quindi un materiale che presenta:

- natura copolimérica o bifasica a base polipropilene, con temperature di fusione pari a 126,7°C e 166,4°C;
- una carica inorganica (talco), additivata in percentuale del 17% in peso;
- comportamento spiccatamente non newtoniano.

#### 4.1.2. Analisi sui materiali forniti da V. A. M. P.

Una volta individuate le proprietà da ricercare nei materiali candidati, si è proseguito con le stesse tipologie di analisi effettuate sul materiale PLene, stavolta svolte sui materiali forniti dall'azienda partner.

#### DSC

Le analisi DSC sono state svolte seguendo 3 cicli di temperatura da  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $220^{\circ}\text{C}$ , con una velocità di  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Di seguito (in figura 58) sono riportati i grafici del terzo ciclo di tutti i materiali analizzati, con evidenziate le temperature di fusione e il calore scambiato con il sistema.

I risultati evidenziano il comportamento sostanzialmente analogo di tutti i materiali, con temperature di fusione comprese tra  $164^{\circ}\text{C}$  e  $169^{\circ}\text{C}$ .

L'aspetto più importante da notare è riguarda però la curva del PP COPO MFI 12: non sono presenti due picchi come nel caso del PLene T 15. Questo sta a significare che il materiale è un copolimero statistico e non in miscela, come confermato anche dall'azienda fornitrice.

In ultimo si può notare che tutti i materiali presentano un calore scambiato durante fusione più alto, ovvero una maggiore cristallinità.

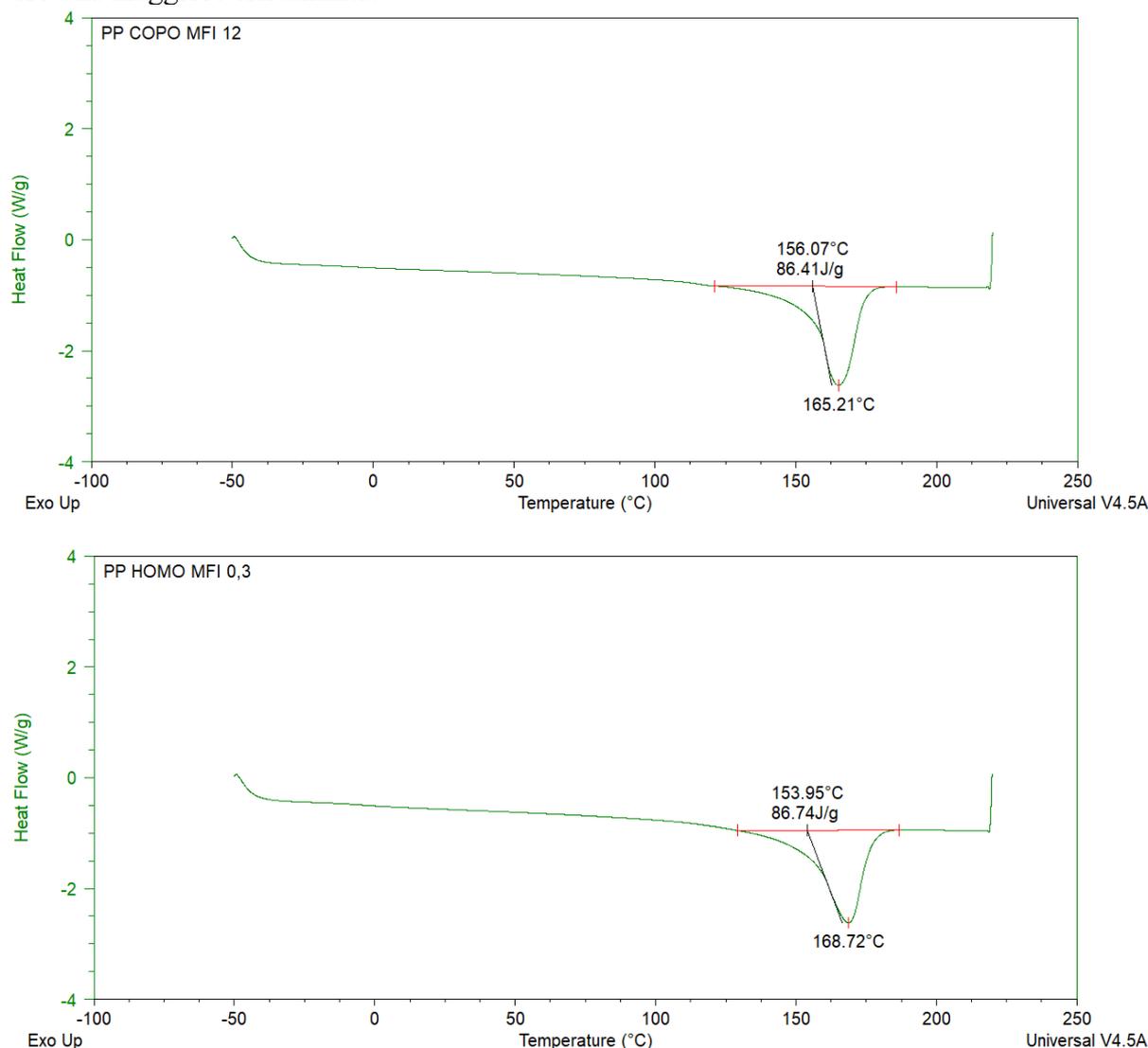


Figura 58 – Risultati delle analisi DSC sui materiali forniti dall'azienda.

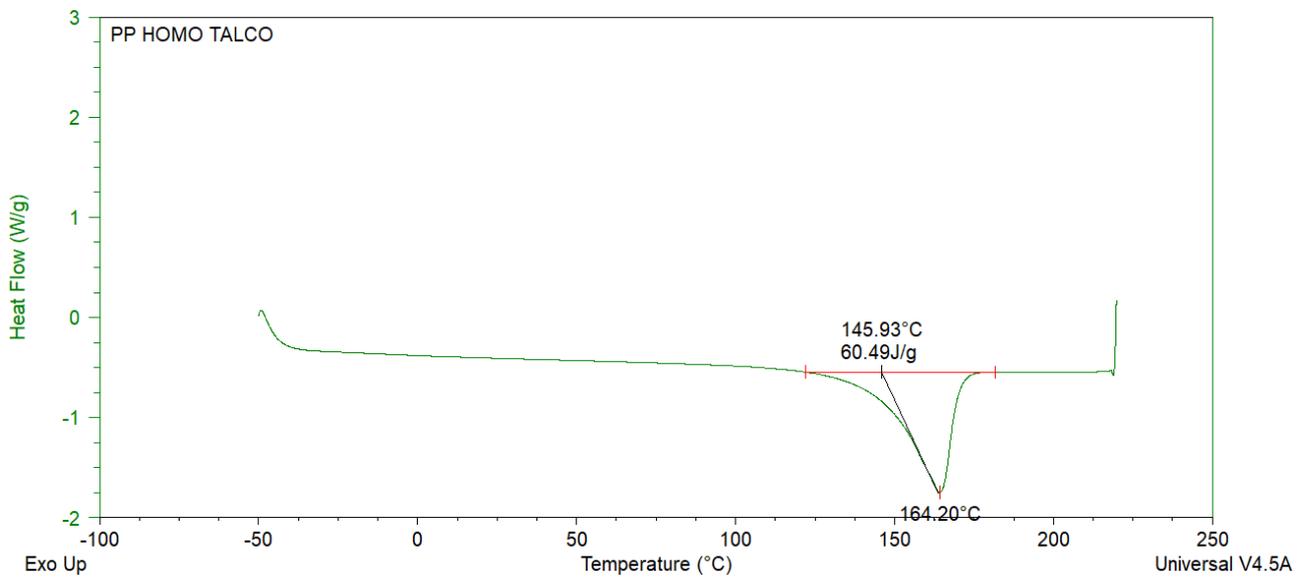
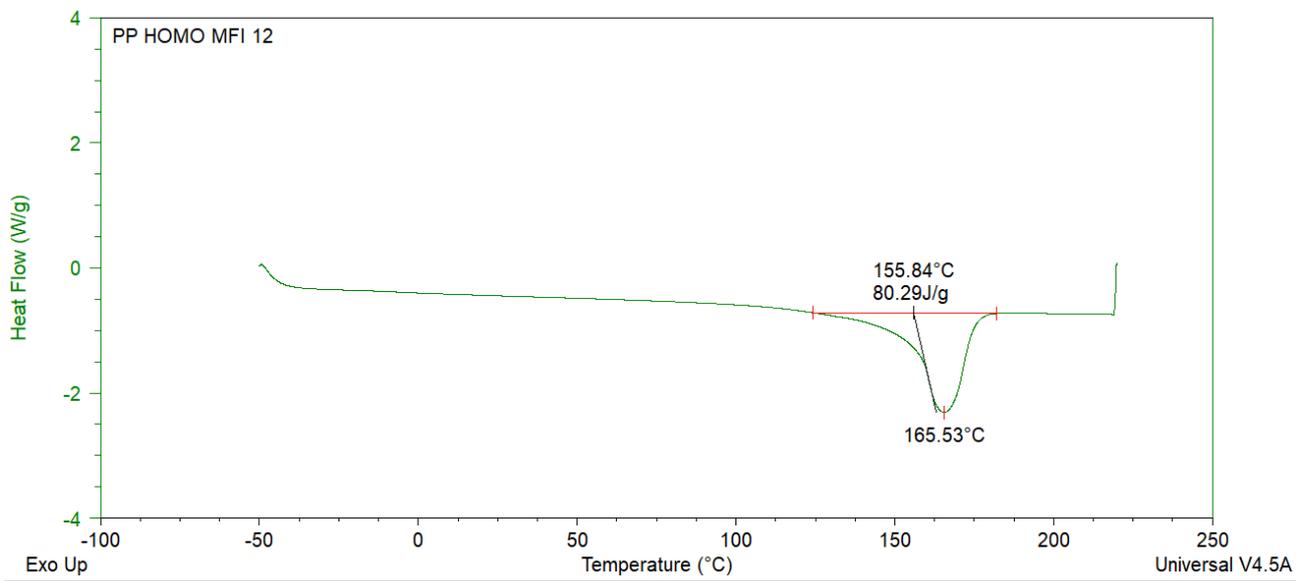
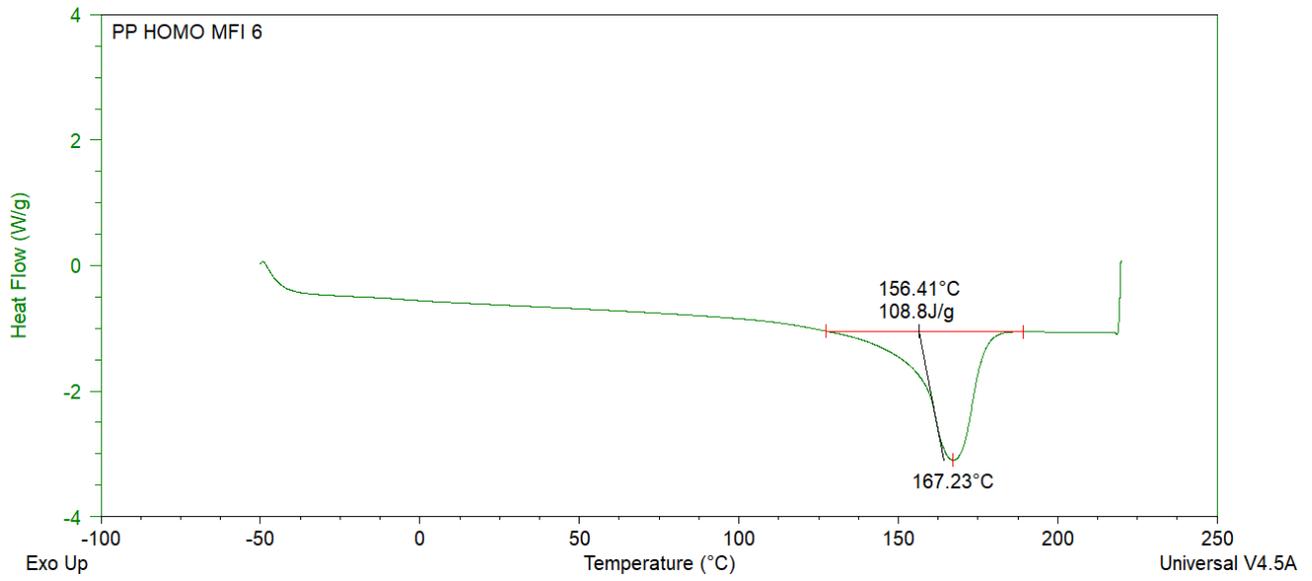


Figura 58 – Risultati delle analisi DSC sui materiali forniti dall'azienda.

## Analisi reologiche

La rassegna delle proprietà dei vari materiali disponibili termina con quelle reologiche, importanti per capire se qualcuno di questi fosse tal quale simile al comportamento reologico del PLene T 15. Le analisi sono state svolte a temperature di 190°C, 210°C e 230°C per avere un quadro completo comprendente varie curve reologiche a temperature differenti, presupponendo un compounding necessario per avere il comportamento spiccatamente non newtoniano necessario; l'analisi a 260°C è stata risparmiata per i materiali visibilmente non idonei. Di seguito, in figura 59, i risultati delle varie prove di viscosità sui materiali omopolimeri.

Come si nota dall'andamento delle curve e come preventivato, solo il materiale contenente talco presenta comportamento non newtoniano. I valori di viscosità sono in generale molto bassi in confronto a PLene T 15, con una differenza di circa un ordine di grandezza, valori peraltro destinati a diminuire ancora in un eventuale prova a 260°C.

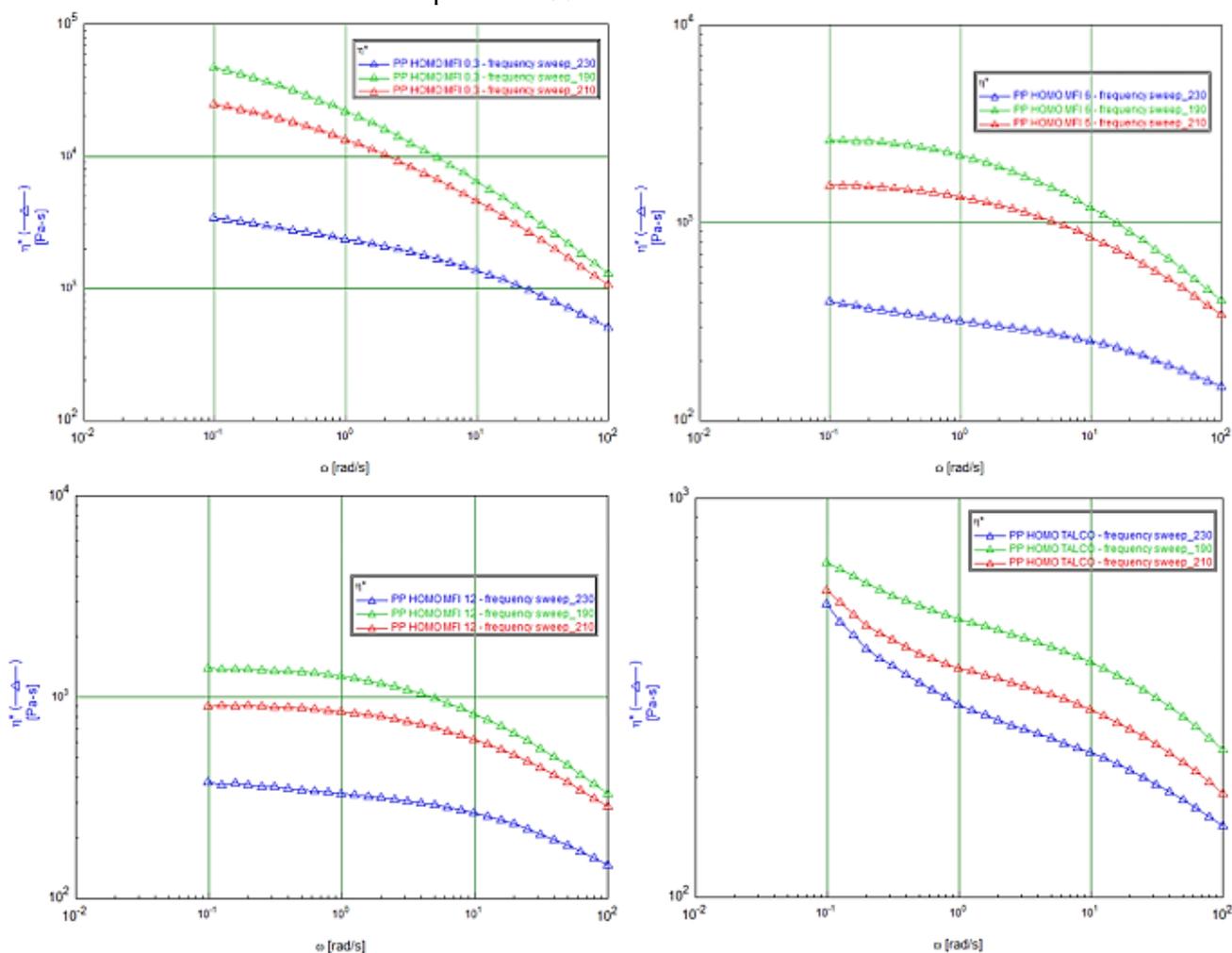


Figura 59 – Risultati delle prove di viscosità sui vari materiali forniti da V. A. M. P.

Per quanto riguarda il PP COPO MFI 12 (figura 60), risulta invece interessante il comportamento non newtoniano ad alte temperature anche senza la presenza di una carica al suo interno: questo fa presupporre un'impennata di viscosità a basse shear rate in caso di compounding, similmente a quanto visto nelle analisi reologiche del materiale di riferimento. L'aggiunta di una carica a questo materiale inoltre porterebbe all'aumento dei valori di viscosità necessario a raggiungere quelli del PLene T 15.

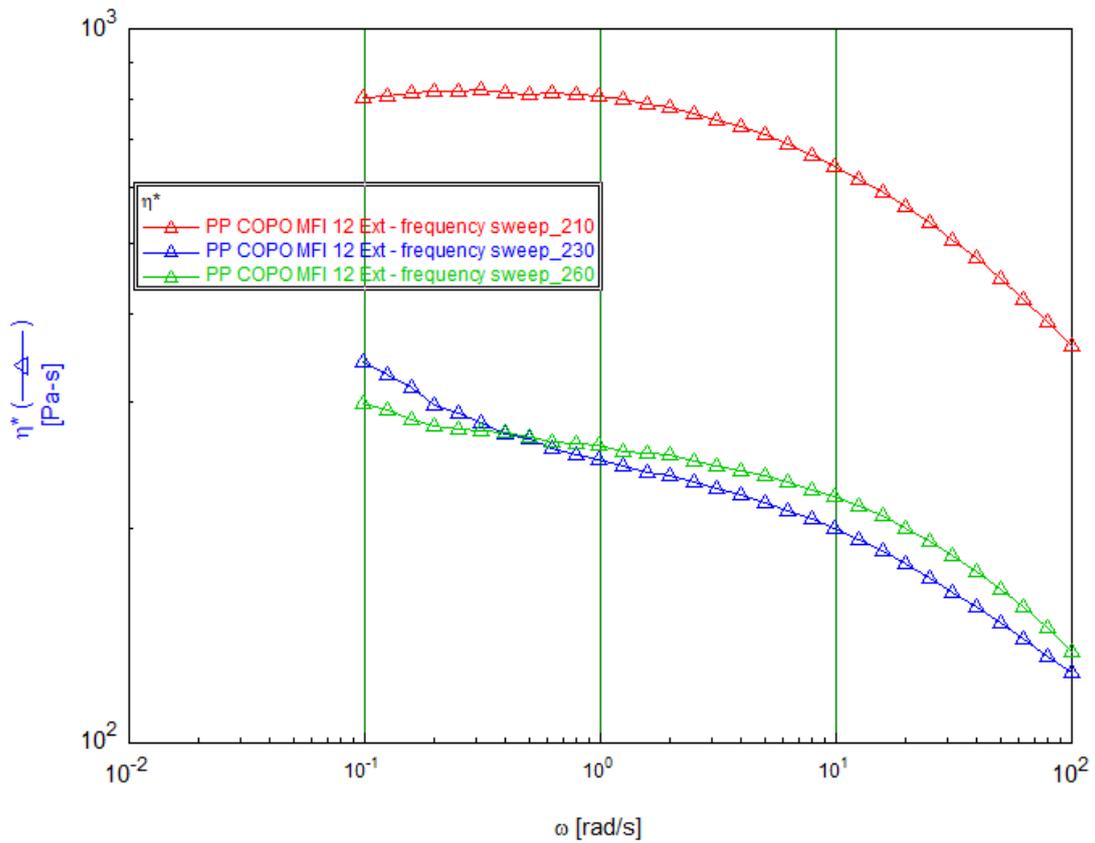


Figura 60 – Curve reologiche del materiale PP COPO MFI 12 a diverse temperature.

#### Riepilogo materiali analizzati

Basandosi sulle analisi svolte, il materiale più promettente risulta il PP COPO MFI 12. Esso infatti presenta:

- natura di copolimero, con temperatura di fusione pari a 165.2°C;
- comportamento non-newtoniano.

Dal confronto tra le analisi sul PLene e su questi ultimi materiali è sembrato logico additivare il COPO MFI 12 con la stessa carica presente nel PLene T 15 in percentuale simile.

#### 4.1.3. Compounding

Utilizzando l'estrusore bivate illustrato nel capitolo precedente (pagina 37), è stato effettuato il compounding del PP COPO MFI 12 con il talco IMI FABI HTP1, con lo scopo di accentuare il comportamento non newtoniano del materiale a basse shear rate. La percentuale di carica nominale è stata impostata al 20%, imitando quella trovata nel PLene T 15, controllata dal dosatore volumetrico; sperimentalmente la carica distribuita sarà sicuramente un valore diverso a seconda della regione di materiale analizzato.

I parametri di processo utilizzati per l'estrusione sono riportati in tabella 7.

Tabella 7 – Parametri di processo utilizzati per il compounding.

Parametro	Valore
Percentuale di carica nominale	20%
Profilo di Temperatura [°C] (da monte della vite alla bocca di estrusione)	200, 200, 200, 190, 190, 185, 185, 185
Portata	1,5 Kg/h
Velocità di rotazione della vite	350 rpm
Corrente assorbita in percentuale	40%
Pressione	9 bar

Lavorando in automatico, le uniche operazioni da svolgere manualmente sono l'accompagnamento del filo nel bagno di raffreddamento ad acqua e l'alloggiamento nella taglierina. Si è raccolto a fine estrusione un quantitativo pari a 500 grammi di materiale compoundato, sotto forma di piccoli pellets. Questi pellets sono stati utilizzati per la realizzazione di ulteriori provini discoidali per le analisi al reometro, utilizzando la pressa Collin e gli stessi parametri impostati in precedenza.

#### 4.1.4. Confronto finale tra i due materiali

Il confronto finale tra il materiale formulato sperimentalmente in laboratorio e il materiale commerciale PLene T 15 ha riguardato l'analisi della curva termogravimetrica (analisi TGA) e le curve reologiche.

##### *Confronto analisi TGA*

Settando gli stessi parametri utilizzati per la prova sul PLene T 15, si è ottenuta la seguente curva termogravimetrica (figura 61).

Come si può osservare dalla curva, la percentuale di carica effettiva analizzata nel campione è tra il 17% e il 20%, analogamente a quanto trovato nel materiale commerciale. Da sottolineare il fatto che non si conoscono le proprietà del talco utilizzato in quest'ultimo: un mero confronto sulla percentuale di additivazione non è sufficiente per valutare l'effetto del compounding. Se il talco utilizzato da Treed Filaments per la produzione del PLene T 15 fosse ad esempio di taglia nanometrica o aspect ratio molto alto o vicino ad un valore unitario, l'effetto della carica potrebbe essere accentuato o ridotto rispetto al talco utilizzato per il compounding del materiale fornito dall'azienda V. A. M. P. Per quanto riguarda la degradazione termica del materiale, indicativa della sua natura chimica, le curve presentano una forma analoga: la degradazione termica avviene per entrambi i materiali in uno step.

La differenza sostanziale tra le due curve è data invece dalle temperature caratteristiche, più alte nel caso del PLene T 15, che presenta anche una perdita di peso ristretta in un intervallo di temperature più stretto rispetto al PP COPO MFI 12.

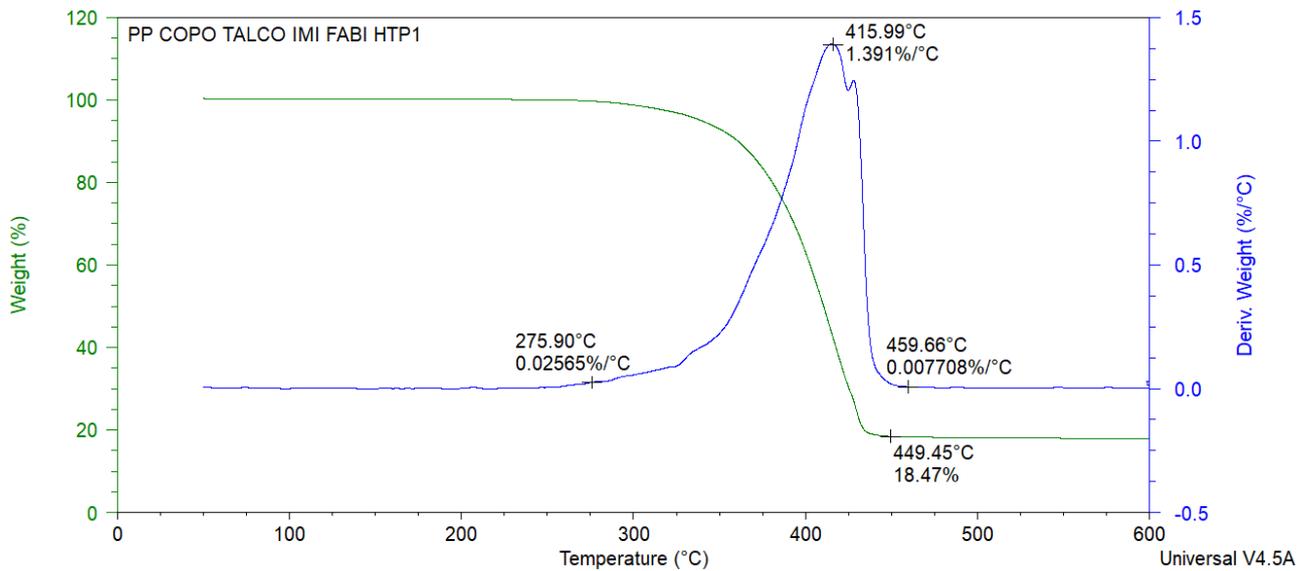


Figura 61 – Curva termogravimetrica del materiale PP COPO MFI 12, compoundato con talco.

### Confronto analisi reologiche

Il confronto più importante ed indicativo per le proprietà di stampa è però la sovrapposizione delle curve reologiche dei due materiali: presentando valori di viscosità molto simili lungo tutto l’arco di valori di velocità di deformazione, i due materiali si comporterebbero sostanzialmente allo stesso modo in fase di deposizione 3D, con differenze legate al ritiro e all’adesione, ma simili risposte ai parametri impostati, in termini di risoluzione della stampa.

Il confronto delle due curve reologiche è riportato in figura 62.

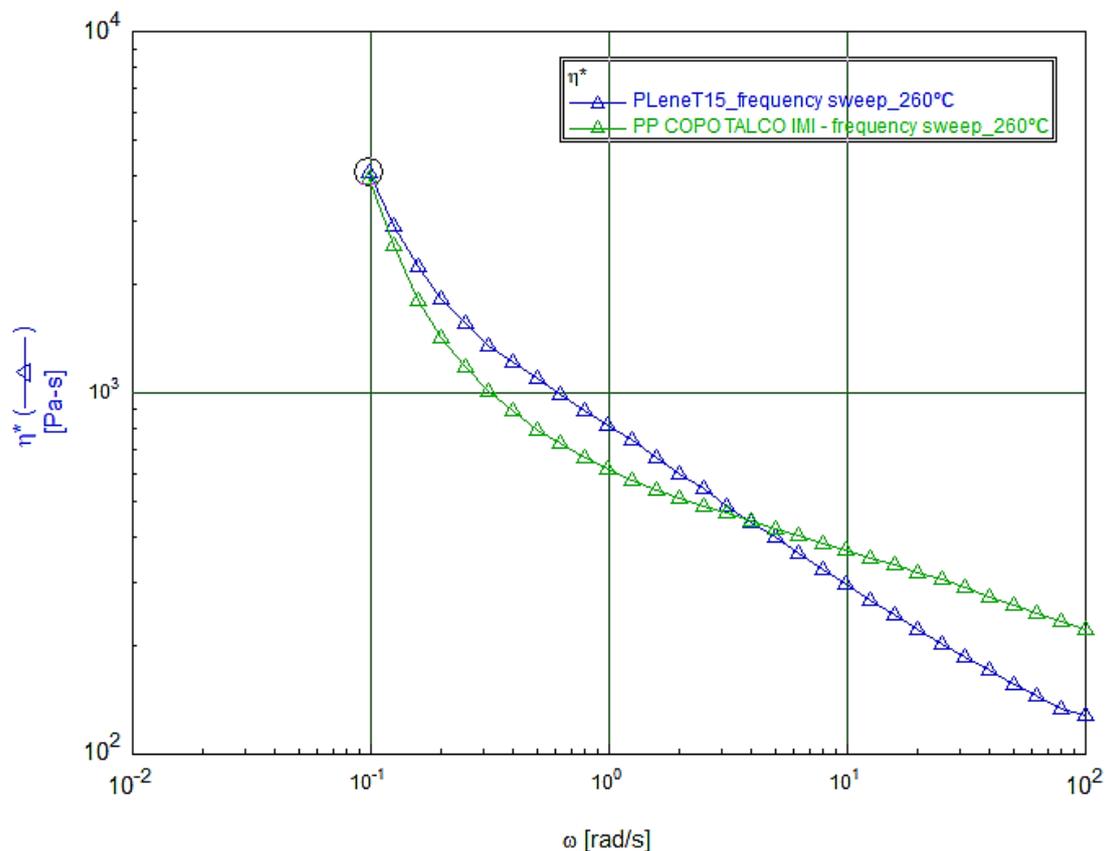


Figura 62 – Confronto tra le curve reologiche del PLene T 15 e del PP COPO compoundato.

Le curve presentano un andamento simile, anche se non identico, poiché presentano lo stesso spiccato comportamento non-newtoniano.

I valori di viscosità corrispondenti alle frequenze analizzate ricadono nello stesso range, ma si differenziano leggermente ad alte velocità di deformazione.

Il confronto finale ha rivelato una sostanziale somiglianza tra i due materiali. Entrambi infatti rivelano:

- natura chimica con la presenza di due famiglie di polimero che fondono a diverse temperature nel range di 126 - 166 °C;
- presenza di talco come carica in quantità compresa tra il 17% e il 20%;
- comportamento spiccatamente non-newtoniano, con valori di viscosità alla stessa temperatura, ricadenti nello stesso range.

La formulazione a matrice PP COPO MFI 12, caricata con talco IMI FABI HTP1, è stata quindi comunicata all'azienda partner come candidata vincente per le successive prove di filatura e stampa 3D. L'azienda ha quindi prontamente realizzato e fornito il prodotto potenzialmente commerciale, rispettando i criteri indicati dalle analisi e aggiungendo l'additivo ritardante di fiamma.

I materiali così formulati sono stati analizzati prima delle prove di filatura e stampa 3D, come illustrato nella sezione seguente.

## 4.2. Ottimizzazione dei parametri di processo

Una volta individuata la formulazione a base polipropilene stampabile con la tecnica FDM, si è proceduto con le operazioni di filatura e stampa di alcuni piccoli oggetti, per testare la risposta del materiale ai vari parametri impostati.

L'ottimizzazione dei parametri è avvenuta osservando direttamente il risultato tangibile in uscita dalla macchina. Il procedimento sarà illustrato a step, ognuno dei quali riporterà i valori dei parametri impostati e l'effetto conseguito.

### 4.2.1. Filatura

L'obiettivo dell'operazione di filatura è quello di ottenere un filo idoneo per alimentare la stampante FDM, senza interruzioni di stampa e con un flusso di materiale il più regolare possibile. Per ottenere questo risultato si ricorda che il filo ideale dovrebbe presentare le seguenti caratteristiche:

- diametro costante, di valore pari a 1,75 mm;
- superficie liscia, caratterizzata quindi da bassa rugosità;
- forma perfettamente circolare;
- filo lineare e non ondulato.

Quando non si conoscono i parametri ottimali di estrusione e si vuole osservare il filo estruso per valutare la bontà dei parametri inseriti, è importante fare attenzione al flusso di materiale in uscita all'ugello di estrusione e a come il filo solidificato si presenta, valutando al tatto la rugosità superficiale, cercando difetti superficiali o interni come bolle o fori, linee di saldatura o distorsioni e confrontando il risultato ottenuto con un filamento di riferimento (PLene nel nostro caso).

A titolo di esempio in figura 63 è riportata l'immagine SEM della superficie di un tentativo di filatura del PP HOMO MFI 12, tal quale senza l'aggiunta di additivi.

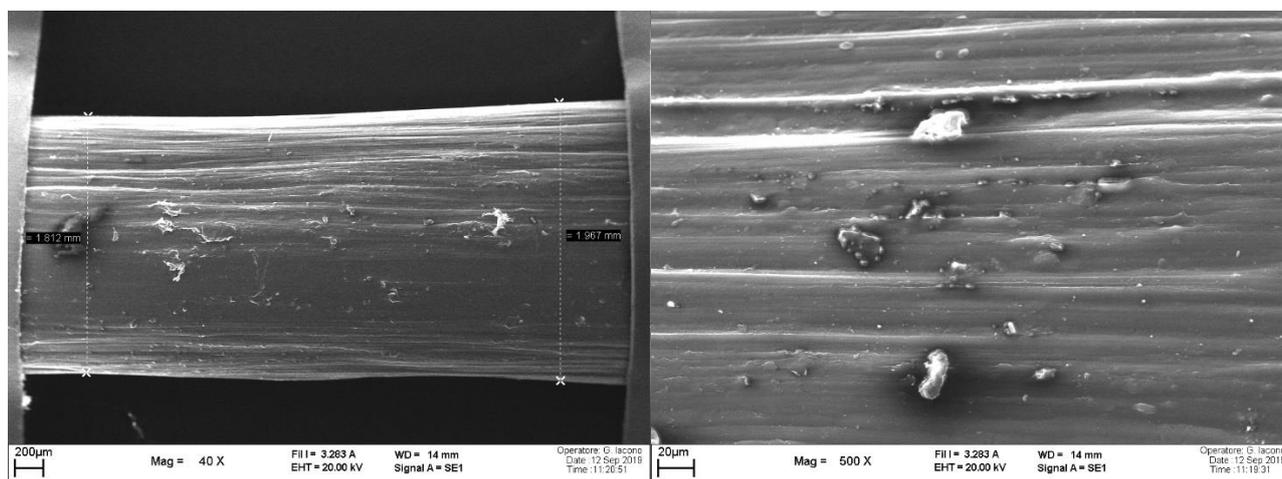


Figura 63 – Immagini ottenute al SEM della superficie del filo di PP HOMO MFI 12.

Attraverso la microscopia si capisce molto chiaramente come manchino completamente la costanza del diametro del filo e il controllo sulla rugosità, con una superficie che presenta evidenti avvallature e striature.

In figura 64 invece sono riportati gli stessi ingrandimenti, questa volta attuati sul filamento di PLene T 15. Come si può vedere dalle immagini, la superficie è in questo caso meno irregolare e il diametro perfettamente costante.

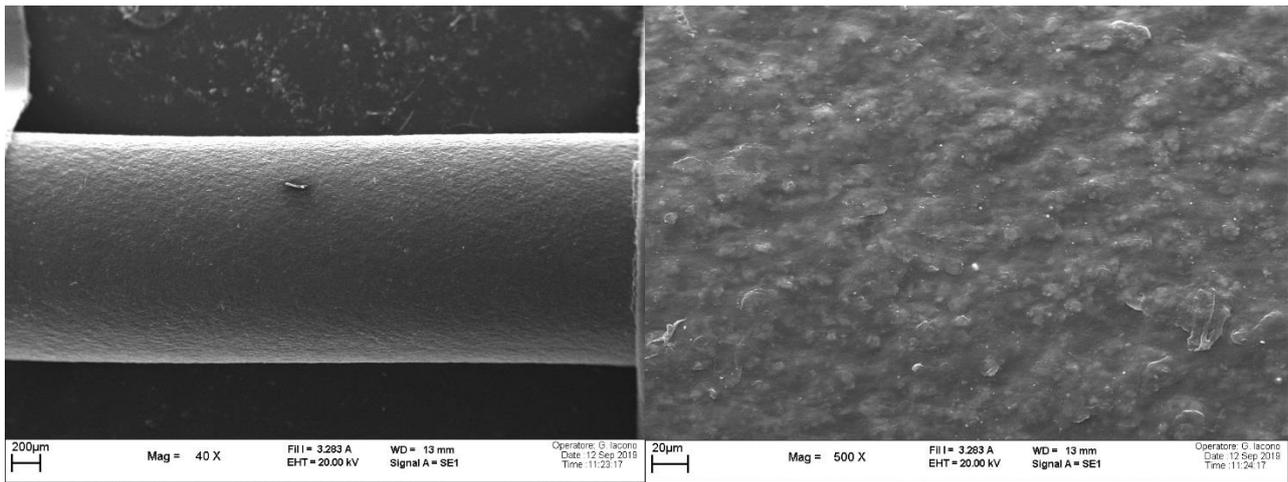


Figura 64 – Immagini ottenute al SEM della superficie del PLene T 15.

Per tutte le prove si è inoltre impostata la regolazione automatica della velocità dei rulli di stiro, in base al valore misurato in tempo reale dal sensore laser della macchina.

### Step 1

I primi parametri impostati, sulla base delle informazioni ottenute dalle analisi svolte sul materiale e sul precedente compounding all’estrusore bivite, sono riportati in tabella 8. Il parametro della velocità è stato mantenuto basso rispetto al massimo raggiungibile (15 rpm) in tutte le prove svolte: un valore troppo alto rende impossibile un accurato controllo sul diametro, che risulterebbe estremamente variabile e renderebbe il filo inutilizzabile. Le abbreviazioni contenute nella tabella corrispondono a:

- H4, H3, H2, H1, riscaldatori della vite in ordine dalla bocca di alimentazione alla testa di estrusione;
- n, velocità di rotazione della vite;
- FAN, percentuale di funzionamento delle ventole di raffreddamento.

Tabella 8 – Parametri impostati nel primo step di ottimizzazione.

H4	H3	H2	H1	n	FAN
200 °C	200°C	190°C	180°C	3 rpm	70%

Con i parametri di partenza il risultato è stato un estruso di viscosità troppo elevata, con la conseguenza di una velocità di estrusione troppo bassa per poter raggiungere il valore del diametro richiesto, pari a 1,75 mm. Il filo sembra quindi “troppo solido” e inoltre presenta forma ovale. Non sono presenti fori o difetti superficiali, ma la rugosità è molto pronunciata rispetto al filo di riferimento.

### Step 2

Preferendo non aumentare il parametro della velocità di rotazione della vite, per i motivi suddetti, si sono aumentate tutte le temperature di 10°C: questo dovrebbe permettere di abbassare la viscosità a tal punto da dare al materiale la giusta fluidità, rendendo più facile il flusso in modo da permettere il raggiungimento del diametro. La velocità di rotazione della vite è stata aumentata, per facilitare l’apporto di materiale, e il flusso di raffreddamento ridotto per risolvere il problema della forma ovale. In tabella 9 sono riepilogati i parametri usati per lo step 2.

*Tabella 9 – Parametri impostati per lo step 2.*

H4	H3	H2	H1	n	FAN
210 °C	210°C	200°C	190°C	3,5 rpm	50%

Come atteso, il filamento con questi parametri raggiunge agevolmente il valore di diametro richiesto. La superficie risulta priva di difetti, ma la rugosità è ancora sensibilmente superiore a quella del PLene T 15, sebbene inferiore al filo ottenuto in precedenza. I problemi principali risultano però l'irregolarità del diametro, che presenta variazioni fino a 500  $\mu\text{m}$ , e l'instabilità del flusso, intesa come alta velocità di variazione del diametro, il cui valore cambia infatti molto a ogni rilevamento da parte del sensore, con salti fino a 100  $\mu\text{m}$ . La forma risulta ancora ovale.

### *Step 3*

Dato l'effetto positivo dell'aumento della temperatura per quanto riguarda la rugosità e il flusso di materiale, si è optato per un ulteriore aumento della temperatura di tutti i riscaldatori (tabella 10). Prevedendo l'effetto negativo di questo aumento di temperature sulla regolarità e stabilità del filo, si è diminuita la velocità di rotazione della vite a 2 rpm, per stabilizzare il flusso di materiale.

*Tabella 10 – Parametri impostati per lo step 3.*

H4	H3	H2	H1	n	FAN
220 °C	215°C	210°C	200°C	2 rpm	50%

L'effetto di questi parametri sul filo è stato molto positivo: il flusso di materiale risulta infatti sufficiente a raggiungere il diametro di 1,75 mm ed è sostanzialmente regolare, senza ampie variazioni di questo valore. Il filo presenta però ancora instabilità, in quanto il valore scende o sale velocemente ad ogni rilevamento. La rugosità superficiale è sensibilmente ridotta e risulta paragonabile a quella del riferimento.

### *Step 4*

Per risolvere il problema dell'instabilità del diametro si è deciso di aumentare il raffreddamento delle ventole (tabella 11), in modo da solidificare in minor tempo tutto il materiale e permettere al controllo automatico della velocità dei rulli di tiraggio di rilevare in anticipo una tendenza alla diminuzione o all'aumento del valore rilevato dal sensore laser, e agire di conseguenza.

*Tabella 11 – Parametri impostati per lo step 4.*

H4	H3	H2	H1	n	FAN
220 °C	215°C	210°C	200°C	2 rpm	75%

L'effetto raggiunto è quello desiderato: il filo risulta sostanzialmente stabile e regolare, con una tolleranza sul valore del diametro nell'arco di  $\pm 50 \mu\text{m}$  per diversi minuti consecutivi di estrusione. Il filo ottenuto è paragonabile al PLene T 15, sia in termini di spessore che di rugosità superficiale, come si può vedere dalla microscopia elettronica riportata in figura 65.

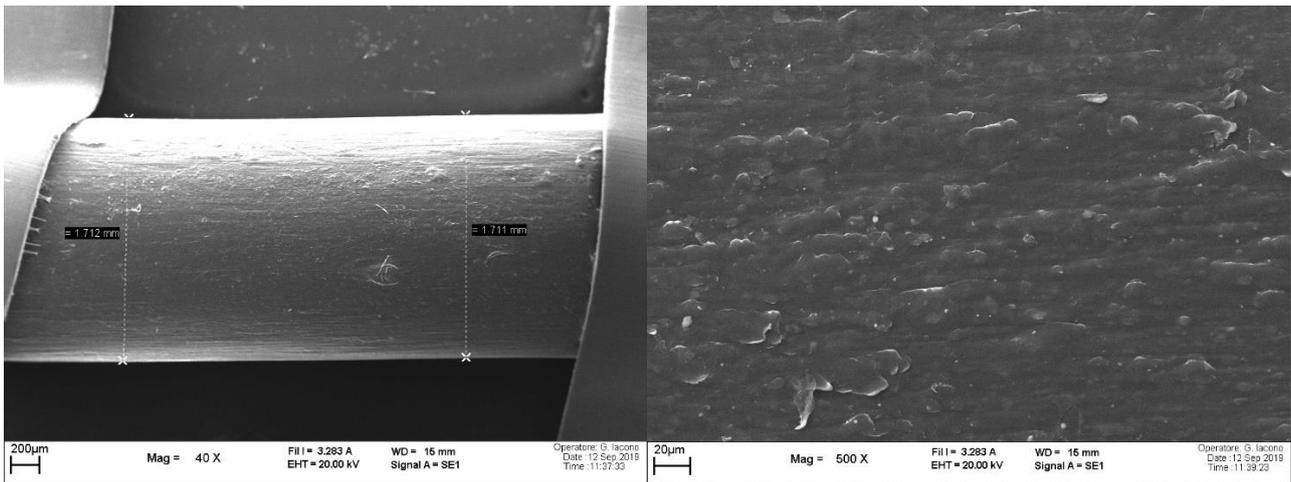


Figura 65 – Immagini ottenute al SEM della superficie del filo corrispondente al metodo step 4.

Il problema persistente è però la forma ovale, che rende quindi duplice il valore del diametro, corrispondente in una direzione all'asse maggiore e nell'altra a quello minore dell'ellissoide. Questo problema causerebbe un apporto di materiale in sede di stampa 3D diverso da quello di un filo di forma perfettamente circolare.

### Step 5

Ricordando che la forma ovale del filamento di polipropilene è probabilmente l'effetto macroscopico di una cristallizzazione direzionale, dovuta alla presenza di due sole ventole, orientate nella stessa direzione, il modo più intuitivo per risolvere il problema è quello di rendere meno severo il raffreddamento, ossia abbassare la percentuale di funzionamento delle ventole. In precedenza, però, si è già osservato che un raffreddamento troppo contenuto, con queste temperature, porta all'instabilità del flusso di materiali, con conseguenti repentine variazioni di diametro. La soluzione può quindi essere la diminuzione sia del raffreddamento che delle temperature di estrusione. D'altra parte, temperature troppo basse, come osservato al primo step, causano un apporto di materiale fuso troppo basso, per cui la velocità di rotazione della vite è da aumentare.

Dopo una serie di piccoli aggiustamenti, necessari per recuperare l'equilibrio raggiunto in precedenza, a causa del cambio di tutti i parametri in gioco, i nuovi parametri sono stati individuati e sono riportati in tabella 12.

Tabella 12 – Parametri impostati per lo step 5.

H4	H3	H2	H1	n	FAN
205 °C	205°C	195°C	185°C	4 rpm	40%

L'effetto di questi nuovi parametri è quello desiderato: la forma del filo è diventata più circolare, dato che la variazione di diametro lungo le due direzioni del filo è contenuta al di sotto di 100  $\mu\text{m}$ , rispetto ad una variazione anche del doppio in precedenza. Il filo mantiene inoltre la sua stabilità e regolarità nel valore del diametro.

Tuttavia il problema della rugosità superficiale, in precedenza risolto, si ripresenta: avendo diminuito la temperatura di estrusione, il filamento presenta rugosità molto più elevata.

## Step 6

Volendo cercare di rendere la forma del filo ancora più circolare, la variazione dei parametri indicata in precedenza, ossia diminuzione della temperatura e del raffreddamento e aumento della velocità, è stata accentuata, ottenendo dei nuovi parametri (tabella 13).

Tabella 13 – Parametri impostati per lo step 6.

H4	H3	H2	H1	n	FAN
190 °C	185°C	185°C	185°C	4,5 rpm	40%

Il filo estruso è ora di forma circolare, con un valore di diametro sostanzialmente uniforme lungo tutte le direzioni. Il problema della rugosità persiste ed è leggermente accentuato rispetto allo step 5, come si può vedere dalle immagini SEM (figura 66).

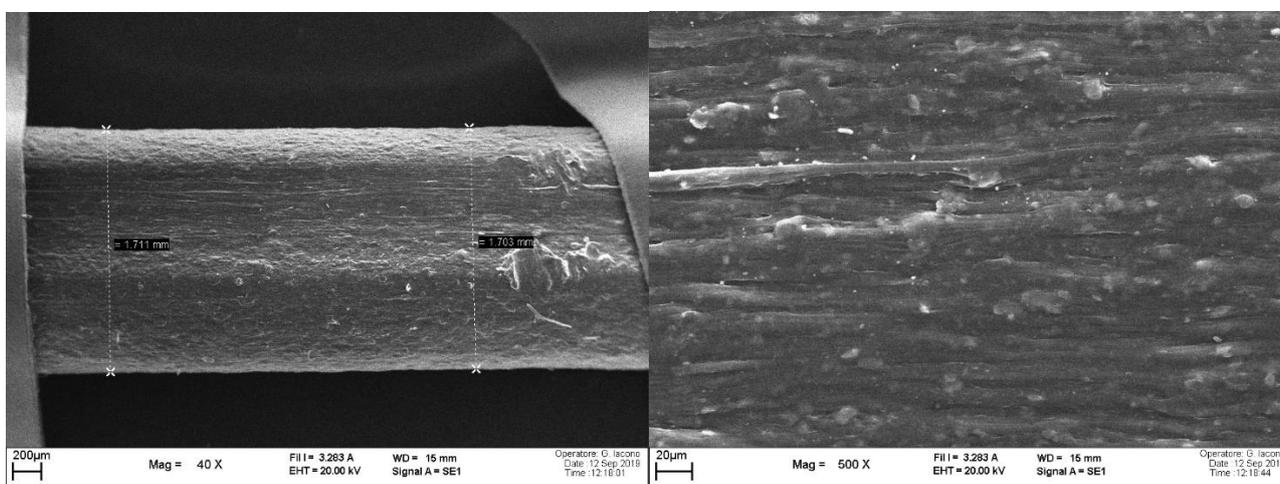


Figura 66 – Immagini ottenute al SEM del filo corrispondente al metodo step 6.

## Conclusioni

La filatura del PP COPO MFI 12, caricato con talco IMI FABI HTP1, non si è rivelata un'operazione semplice, più difficile rispetto ai comuni materiali per stampa 3D, come ad esempio il PLA.

In particolare, si sono individuate due configurazioni di parametri ottimali: quelli impostati allo step 4 e quelli allo step 6. La differenza tra i due sta nei punti di forza ottimizzati e nei problemi riscontrati. Un confronto finale è riportato in tabella 14. Il filo ottenuto con il metodo utilizzato nello step 6 è visibile in figura 67.

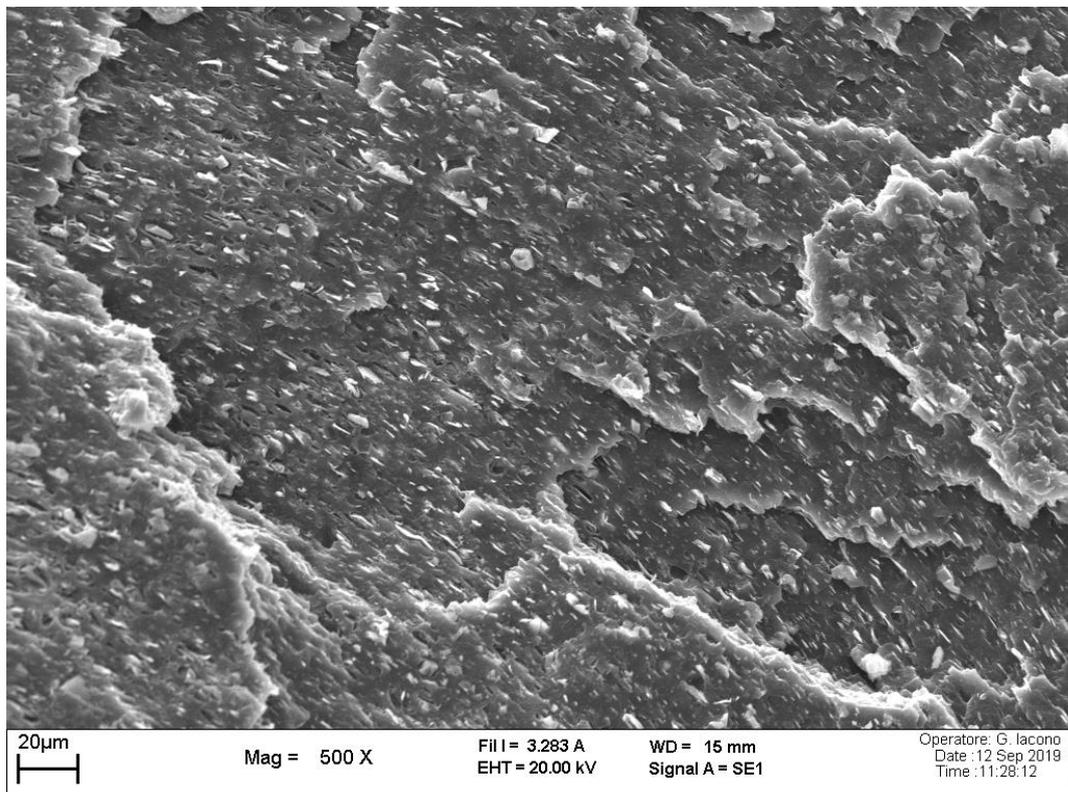
Tabella 14 – Confronto tra parametri e caratteristiche dei due step di filatura.

	Metodo step 4	Metodo step 6
<b>Temperature [°C]</b>	220, 215, 210, 200	190, 185, 185, 185
<b>Velocità di rotazione della vite [rpm]</b>	2	4,5
<b>Diametro regolare</b>	✓	✓
<b>Diametro stabile</b>	✓	✓
<b>Rugosità superficiale</b>	Bassa	Alta
<b>Forma</b>	Ovale	Circolare
<b>Tolleranze</b>	50 µm	100 µm



*Figura 67 – Filo ottenuto con il metodo dello step 6.*

Per quanto riguarda il “bulk” dei vari materiali filati, si nota una marcata differenza tra la distribuzione del talco nel PLene, nel materiale estruso in laboratorio utilizzando talco IMI FABI HTP1 come carica e nel materiale fornito da VAMP, additivato sia con talco IMI FABI HTP4 che con il ritardante di fiamma. Come si può vedere dalle immagini SEM riportate in figura 68, 69 e 70, il prodotto commerciale presenta una perfetta distribuzione della carica, orientata in modo concentrico lungo tutta la sezione, mentre gli altri due presentano particelle più grossolane e distribuite in modo irregolare, con un leggero miglioramento di distribuzione nel materiale contenente il talco di granulometria minore, ossia l’HTP1.



*Figura 68 – Immagine SEM della sezione del PLene T 15.*

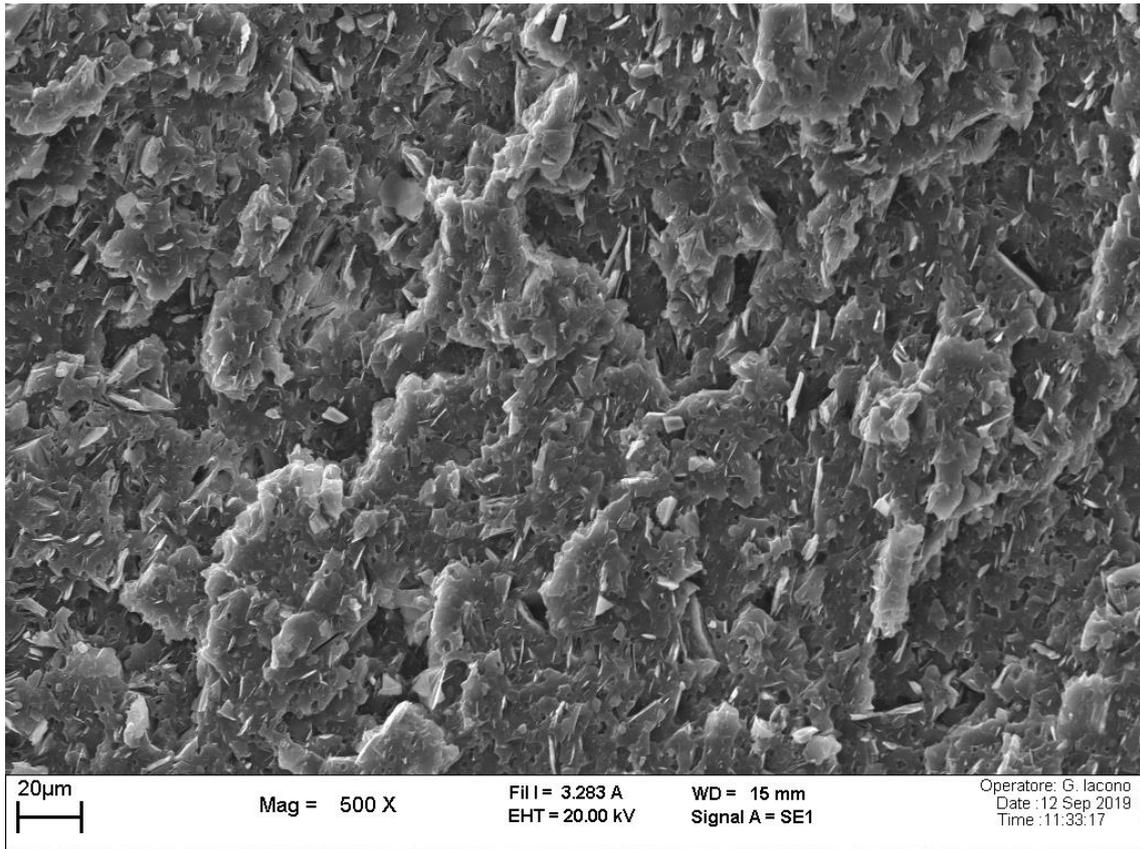


Figura 69 – Immagine SEM della sezione del filo additivato con talco HTP1.

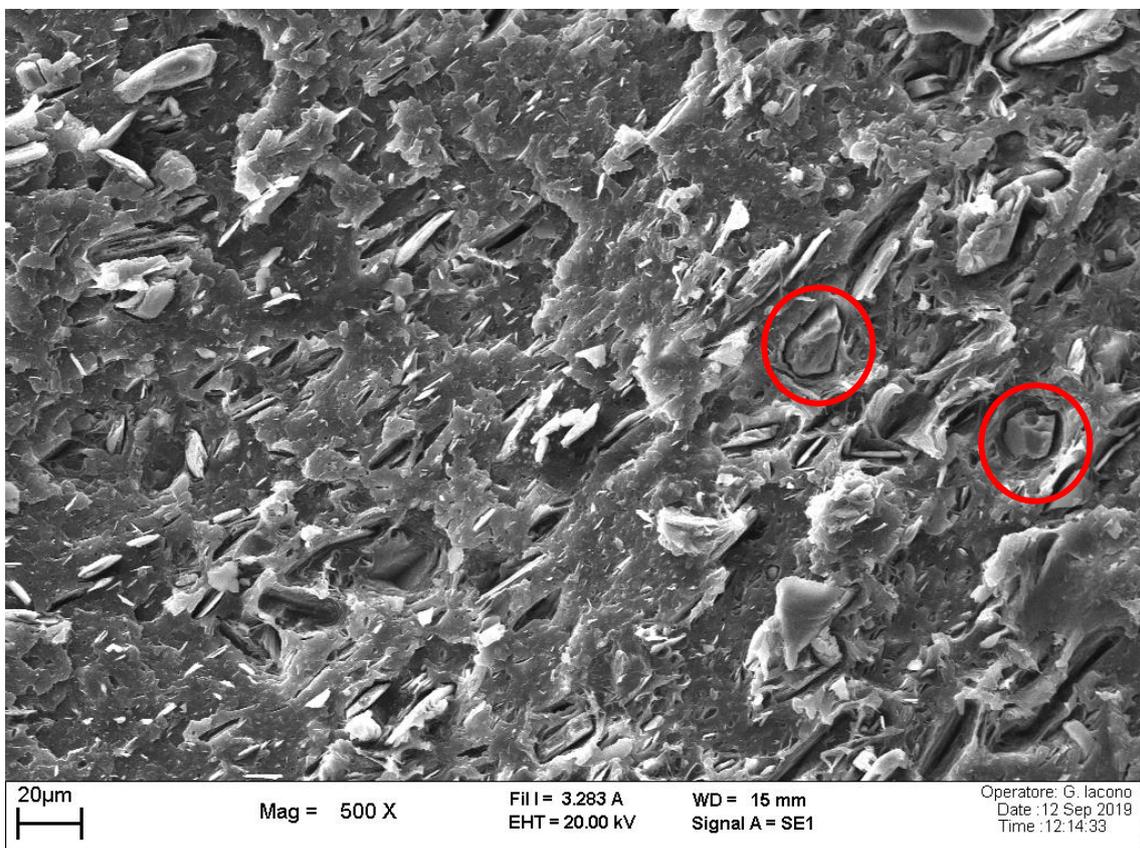


Figura 70 – Immagine SEM della sezione del filo additivato con talco e ritardante di fiamma.

In figura 70 sono cerchiare in rosso due particelle di ritardante di fiamma, ben visibili nella loro forma di cristalli poliedrici nell'ingrandimento in figura 71. Tramite un'analisi EDS (figura 72) effettuata su questi due particelle, è stata riscontrata la presenza di fosforo e calcio, confermando quindi la corrispondenza con l'ipofosfito di calcio utilizzato insieme alla melamina bromoidrata come additivo antifiamma.

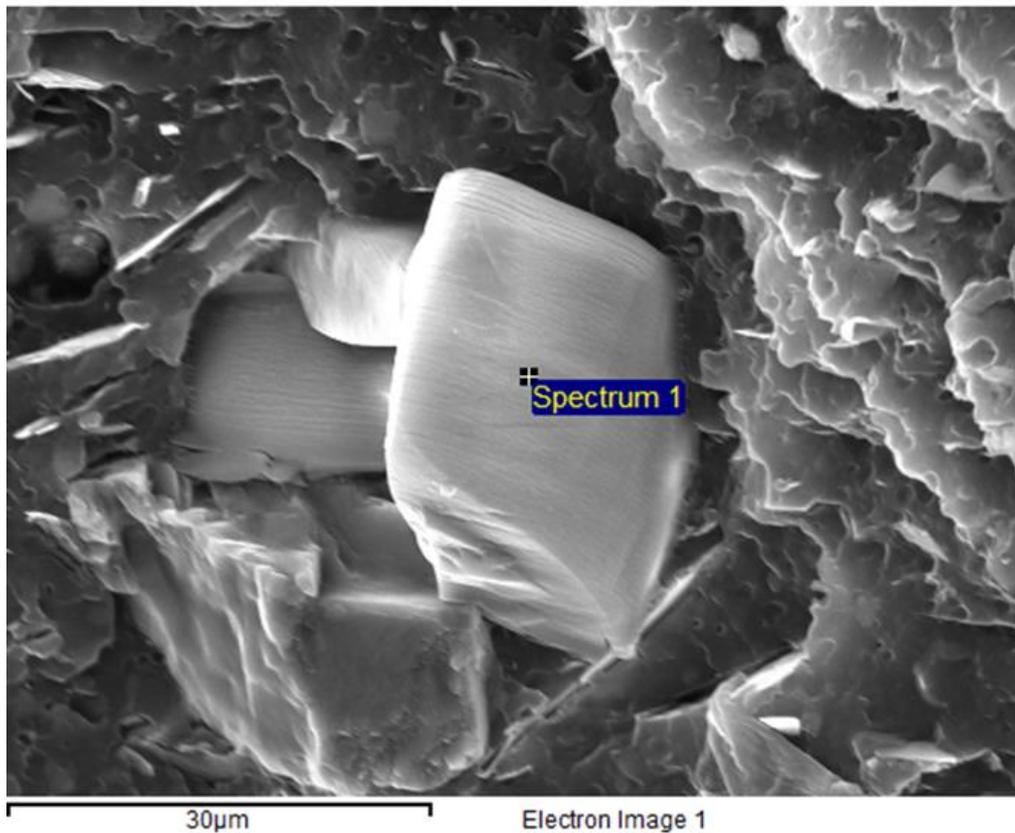


Figura 71 – Ingrandimento sulla particella di ritardante di fiamma.

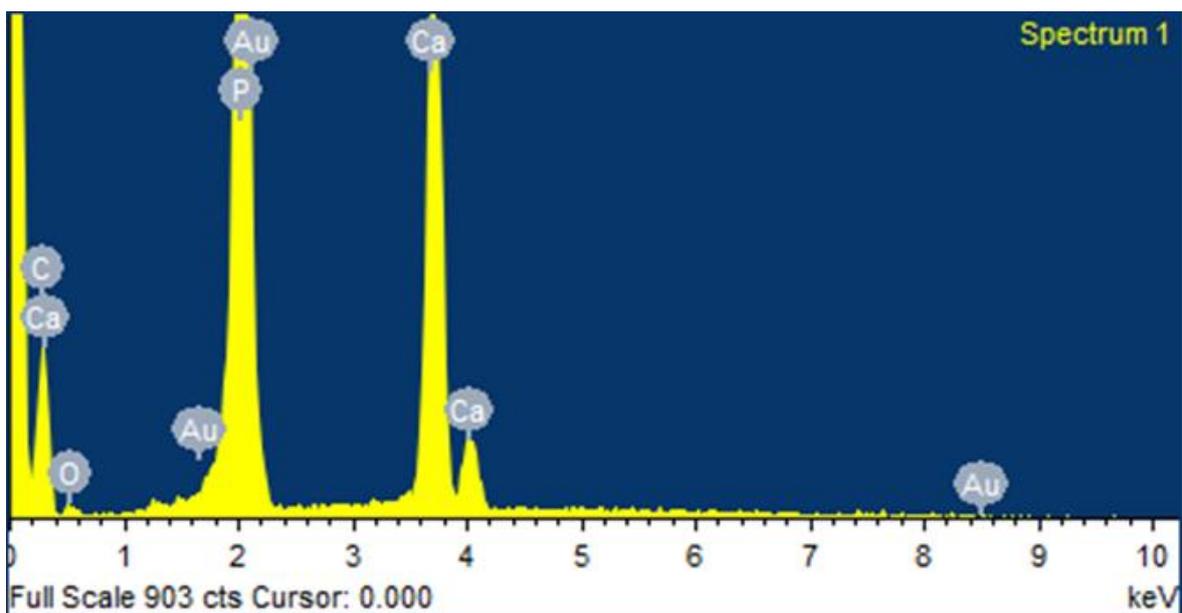


Figura 72 – Spettro generato dall'analisi EDS svolta sulla particella evidenziata.

#### 4.2.2. Stampa 3D

Similmente a come svolto per la filatura, anche per quanto riguarda la stampa 3D si è proceduto step by step nella ricerca dei parametri ottimali di processo. In questo caso la valutazione del risultato ottenuto si è basata sui seguenti criteri:

- rispetto delle tolleranze dimensionali;
- definizione dei dettagli dell'oggetto stampato;
- distorsioni e incurvamento dell'oggetto;
- problemi di adesione tra i layer.

Grande attenzione nella valutazione della bontà dei parametri inseriti va posta nell'osservazione della stampa: osservare attentamente come il materiale viene depositato strato per strato è fondamentale per capire se tutti i parametri impostati interagiscono efficacemente nella stampa.

Essendo il laboratorio sprovvisto di un piatto di stampa ad hoc su cui il polipropilene avesse una buona adesione, si è optato per ricoprire il piatto metallico rimovibile in dotazione alla stampante della Roboze con uno strato di nastro adesivo da pacchi. La superficie di quest'ultimo infatti è fatta di polipropilene, per cui l'adesione risulta ottimale. In realtà sono stati utilizzati due tipi di nastro adesivo, in quanto il semplice nastro da pacchi non resiste alle alte temperature a cui è necessario portare il bed durante la stampa: si è quindi scelto un altro nastro adesivo resistente ad alte temperature che è stato applicato al piatto metallico. Questo primo strato è poi stato ricoperto da un altro strato di normale nastro da pacchi.

Per tutte le stampe è stato inoltre utilizzato l'ugello di diametro pari a 0,4 mm.

Anche per quanto riguarda l'oggetto da stampare, è stato scelto un percorso progressivo che partisse da un oggetto semplice e piccolo, caratterizzato da qualche dettaglio che indicasse la risoluzione della stampa, per terminare con oggetti più grandi e difficili da stampare, nell'ottica di raggiungere le dimensioni dei provini per i test alla fiamma UL-94 e al cono calorimetrico.

Segue la descrizione degli oggetti stampati e gli step per l'ottimizzazione dei parametri per ognuno di essi.

##### *Testa di robot – Step 1*

Per iniziare l'ottimizzazione, si è disegnato autonomamente tramite l'ausilio del software SolidWorks l'oggetto da stampare, che può assomigliare alla testa di un piccolo robot (figura 73).



Figura 73 – Modelli utilizzati come primo oggetto da stampare.

Dal punto di vista geometrico questo oggetto è un parallelepipedo a base quadrata, di spigolo pari a 10 mm e altezza pari a 8 mm, avente sulla faccia superiore due cilindri cavi di diametri esterno e interno pari a 3 mm e 1,5 mm e un'asola (gli occhi e la bocca), sporgenti 1,5 mm da essa, e due piccoli parallelepipedi (le orecchie) di dimensioni 1 mm x 3 mm x 1,5 mm su due facce opposte, perpendicolari a quella superiore.

Dal punto di vista della stampa FDM, questo è un oggetto semplice e veloce da stampare (a batterie di tre, con un tempo di stampa di circa dieci minuti, senza perdere qualità nei dettagli), con l'unica aggiunta di due supporti per le orecchie come strutture ausiliarie, oltre al tappetino di base (raft).

La prima prova di stampa si è svolta lasciando invariati i parametri di default impostati dal software. Tra essi, i principali e più rilevanti sono riportati in tabella 15.

La scelta di settare la temperatura dell'estrusore a 250°C è stata fatta basandosi sulla curva reologica del materiale e sul calcolo della shear rate a cui è sottoposto il polimero durante la stampa. Le formule per calcolare questo dato sono:

$$Q = \frac{\pi(d_f)^2}{4} v_s \quad \left[ \frac{mm^3}{s} \right]$$

$$\dot{\gamma}^{app} = \frac{32Q}{\pi(d_u)^3} \quad [s^{-1}]$$

Dove  $Q$  è la portata di materiale estruso,  $d_f$  è il diametro del filo estruso,  $v_s$  è la velocità di stampa impostata,  $\dot{\gamma}^{app}$  è la shear rate a cui è sottoposto il polimero e  $d_u$  è il diametro dell'ugello di estrusione. Inserendo i dati utilizzati per questa prima prova, risulta una velocità di deformazione pari a circa  $11,5 \cdot 10^3 s^{-1}$ ; questo dato non è presente nella curva reologica ottenuta, poiché corrisponde ad una frequenza troppo elevata, raggiungibile solamente tramite un reometro capillare, non disponibile in laboratorio.

Risulta inoltre evidente che il valore di temperatura impostato è decisamente più alto rispetto alla temperatura di fusione evidenziata dall'analisi DSC. La ragione sta nel fatto che la fusione del polimero nella tecnica FDM è particolare e non può essere paragonata a quella che avviene nella prova DSC: in pochi cm di lunghezza dell'estrusore della stampante 3D il materiale deve subire una variazione di viscosità repentina per raggiungere i valori desiderati, che necessita una variazione di temperatura ben maggiore rispetto ai 10°C/min impostati per l'analisi termica.

La scelta della temperatura del bed è invece stata impostata in base a quella consigliata per il PLene T 15, considerando le diversità dei due materiali.

*Tabella 15 – Parametri impostati per la prima prova di stampa.*

<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
Temperatura estrusore	250 °C
Temperatura bed	80°C
Velocità di stampa	30 mm/s
Infill	20%
Pattern di riempimento	± 45°
Spessore layer	0,2 mm
Ampiezza di estrusione	0,4 mm

Il risultato di questa stampa è caratterizzato dal rispetto delle tolleranze dimensionali, ma la risoluzione dei dettagli non è ottimale: l'occhio destro e i vertici della faccia superiore in particolare presentano sbavature che riducono la qualità di stampa. L'oggetto risulta compatto, senza problemi di adesione degli strati, e non presenta distorsioni.

### *Testa di robot - step 2*

Nella seconda prova si è raddoppiata la velocità di stampa, pari ora a 60 mm/s, per vederne l'effetto sulla risoluzione e diminuire il tempo di stampa.

Il risultato è un miglioramento della risoluzione di stampa, senza sbavature sui dettagli dell'oggetto. I vertici della faccia superiore risultano però ancora "smussati", mentre le tolleranze sono rispettate. L'aumento della risoluzione è probabilmente dovuto all'elevata temperatura: il materiale molto fluido viene depositato correttamente a velocità più alte, mentre a velocità contenute si adagia andando a influire negativamente sulla definizione dei particolari. Attraverso questo step si capisce molto chiaramente che esiste una correlazione stretta tra i vari parametri impostati, e che quindi non possono essere variati singolarmente, ma occorre tenere conto del loro effetto reciproco.

### *Testa di robot - step 3*

Volendo indagare l'effetto di un ulteriore aumento della velocità di stampa, si è impostato il valore di 90 mm/s, mantenendo tutti gli altri parametri invariati.

Il risultato in questo caso non è stato altrettanto soddisfacente, in quanto l'oggetto stampato presenta nuovamente difetti e sbavature nei dettagli superficiali. In questo caso la velocità è troppo alta per la temperatura impostata, ma un aumento di temperatura è sconsigliato perché il materiale rischia di diventare troppo inconsistente o addirittura andare incontro a degradazione termica.

### *Testa di robot - Step 4*

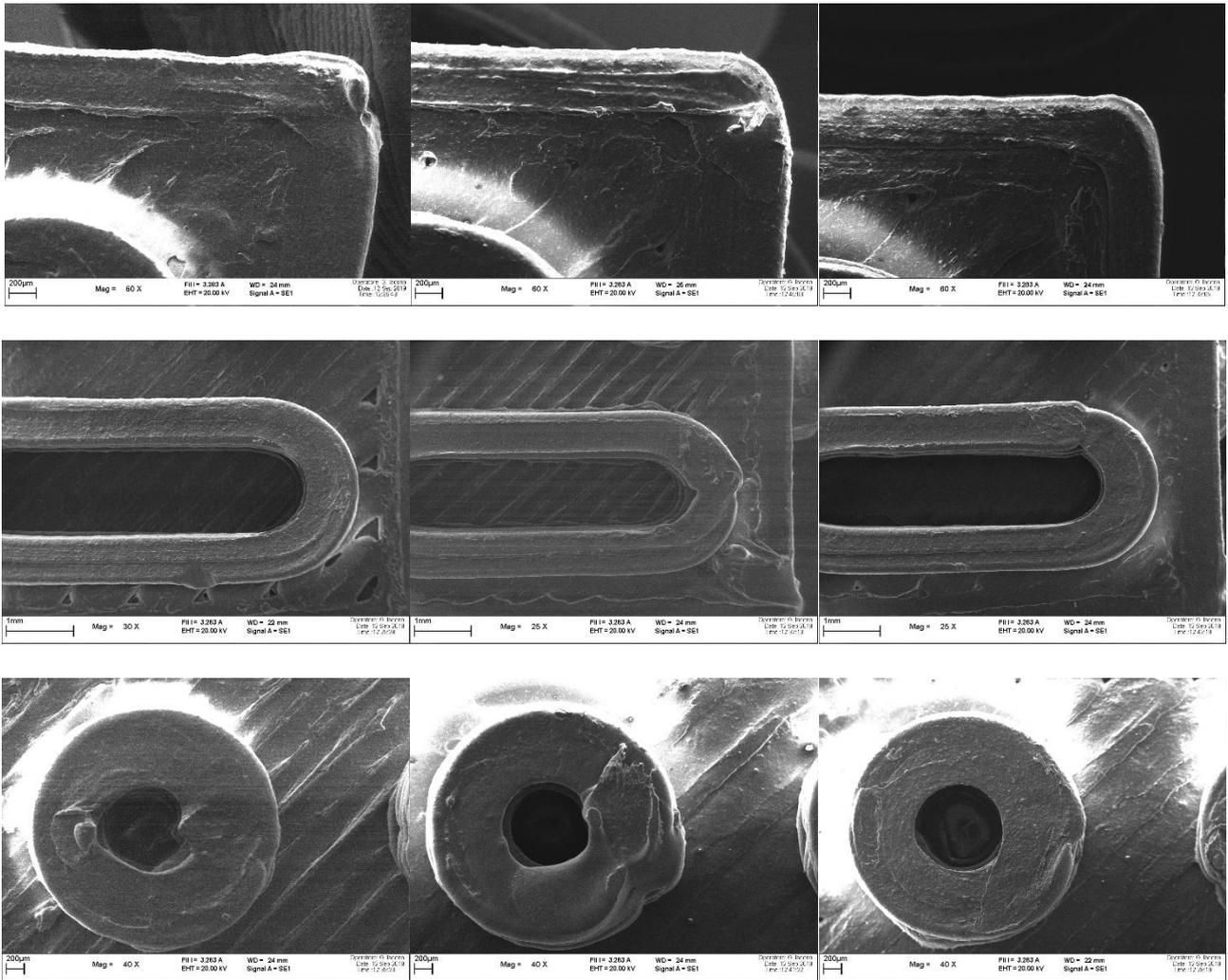
Una volta visto l'effetto della velocità di stampa, si è proceduto con la diminuzione della temperatura dell'estrusore fino a 210°C, sempre nell'ottica di migliorare la risoluzione dei dettagli ottenuta con i parametri standard impostati al primo step. Come visto in precedenza, una diminuzione della temperatura necessita di una parallela riduzione della velocità di stampa: se troppo elevata, questa avrebbe un effetto di "tiraggio" del materiale depositato, che essendo caratterizzato da viscosità più elevata (fluidità minore) vedrebbe una riduzione dell'ampiezza di estrusione.

L'effetto è molto positivo, con una risoluzione dei dettagli ancora maggiore rispetto a quella ottenuta nello step 2. I vertici della faccia superiore risultano in questo caso perfettamente ad angolo retto.

Confrontando i parametri utilizzati nei due step con il risultato migliore, ossia il 2 e il 4, si riscontra una dipendenza dei parametri di temperatura dell'estrusore e di velocità di stampa, con la possibilità di stampare a velocità contenute e temperatura più bassa, oppure a velocità maggiori aumentando la temperatura.

Le immagini dei dettagli superficiali dei modelli stampati con i vari metodi, catturate durante la microscopia SEM, sono visibili e messi a confronto in figura 74.

Su un oggetto di piccole dimensioni come questo, la risoluzione migliore nei dettagli si raggiunge a temperature minori e bassa velocità di stampa, ma per oggetti di più grandi dimensioni, come si vedrà in seguito, non è detto che valga lo stesso principio: per lunghezze del tratto di stampa maggiori infatti può prevalere l'effetto di tiraggio del materiale descritto in precedenza, che quindi va estruso a temperatura più alta.



*Figura 74 – Confronto di vari dettagli stampati nei vari step: a sinistra l'oggetto stampato con il metodo dello step 1, al centro quello con il metodo dello step 2, a destra quello con il metodo dello step 4. I particolari fotografati corrispondono al vertice superiore destro (in alto), alla bocca (in centro) e all'occhio sinistro del robot (in basse).*

### *Provino ISO-527A-5A*

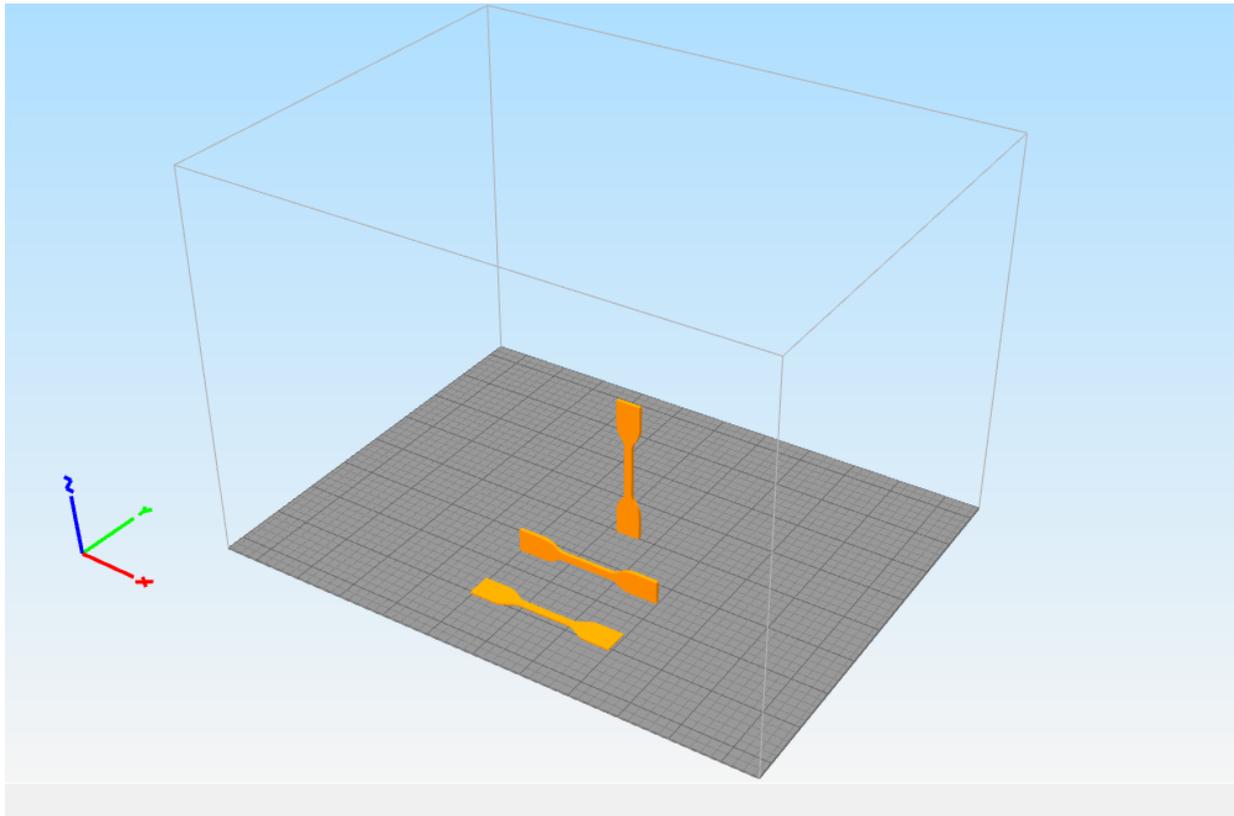
Il secondo oggetto stampato, scelto per aumentare la difficoltà di stampa, è stato un provino per prove meccaniche riferito alla norma ISO-527A-5A (figura 75).



*Figura 75 – Provino ISO-527A-5A*

La difficoltà in questo caso sta nella riduzione di sezioni del provino, che è gestita diversamente in base alla direzione con cui l'oggetto è stampato. Le configurazioni possibili sono tre (figura 76):

- stampa del provino orizzontale, adagiato sulla faccia ad area maggiore. La geometria del layer in questo caso risulta della stessa forma del provino;
- stampa del provino orizzontale, con la parte del provino a sezione minore sospesa. Questa configurazione necessita la costruzione di un supporto per il tratto centrale del provino ed è la più sconsigliata;
- stampa del provino in verticale, con dimensione del layer variabile in base alla sua altezza sul provino. Questa configurazione presenta il vantaggio di una minore area di ogni layer, che minimizza i problemi legati al ritiro e alle distorsioni, ma presenta il tempo di stampa più lungo.



*Figura 76 – Possibili configurazioni per la stampa dei provini.*

Dopo alcuni tentativi di stampa si è optato per quella in verticale, perché le altre due configurazioni presentano problemi di distorsioni o legati al supporto da costruire.

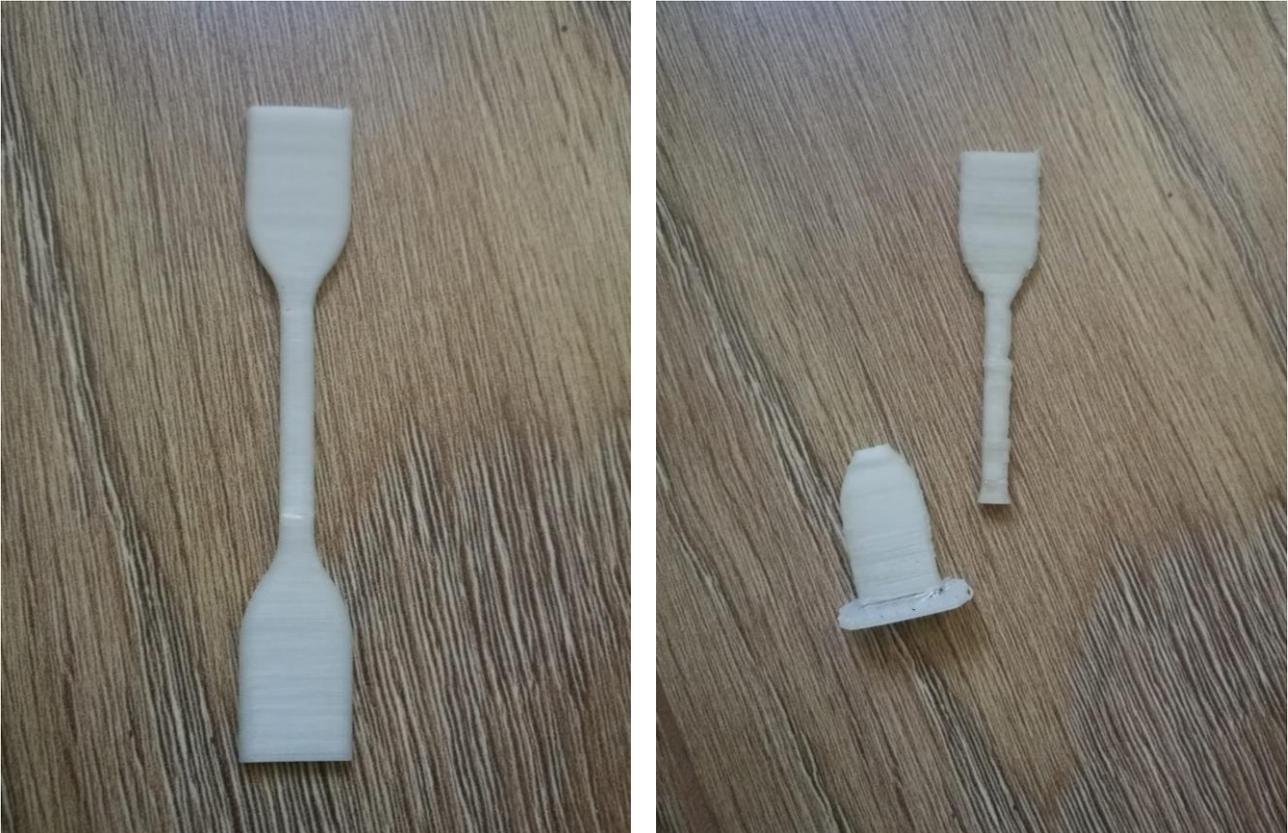
L'ottimizzazione dei parametri ha nuovamente riguardato la temperatura e la velocità di estrusione, mantenendo i parametri invariati rispetto alle prove svolte sul precedente oggetto, con l'unica differenza dell'infill, che è stato impostato e mantenuto al 100%.

I parametri dei due step di ottimizzazione seguiti in questo caso sono riportati in tabella 16. Va sottolineato che l'effetto dei parametri impostati in questo caso non va direttamente correlato a quello degli stessi sull'oggetto stampato in precedenza: la forma dei layer e le specifiche geometriche sono un fattore preponderante per valutare l'effetto dei parametri di stampa sulla qualità dell'oggetto finale.

*Tabella 16 – Parametri impostati negli step di ottimizzazione della stampa del provino.*

<b>Parametro</b>	<b>Metodo step 1</b>	<b>Metodo step 2</b>
	<b>Valore</b>	<b>Valore</b>
Temperatura estrusore	210 °C	230 °C
Temperatura bed	80°C	80°C
Velocità di stampa	30 mm/s	50 mm/s
Infill	100%	100%
Pattern di riempimento	± 45°	± 45°
Spessore layer	0,2 mm	0,2 mm
Ampiezza di estrusione	0,4 mm	0,4 mm

I risultati delle due stampe sono visibili in figura 77. Come si può osservare dalla figura, in questo caso, data l'esiguità della sezione del tratto centrale del provino, una temperatura e una velocità di stampa minori giocano un ruolo fondamentale sulla risoluzione dell'oggetto stampato. Il provino a sinistra infatti, corrispondente al metodo del primo step, rispetta le tolleranze e non presenta sbavature laterali, mentre quello a destra, corrispondente al metodo del secondo step a temperatura e velocità maggiori, presenta evidenti sbavature nel tratto centrale, che hanno portato alla rottura del provino a causa del semplice riposizionamento del piatto di stampa a fine processo.



*Figura 77 – A sinistra il provino ottenuto con il metodo step 1; a destra quello con il metodo step 2.*

### 4.3. Caratterizzazione dei nuovi materiali

Per la realizzazione dei provini necessari alle prove di combustione, sono stati utilizzati i nuovi materiali ricevuti dall'azienda partner, le cui formulazioni sono riportate in tabella 17. Questi sono stati sottoposti alle analisi svolte sui precedenti materiali, seguendo le stesse modalità. I risultati delle analisi sono riportati in seguito e i materiali indicati come PP COPO TALCO e PP COPO TALCO FR3, rispettivamente senza e con additivo ritardante di fiamma.

Tabella 17 – Nuove formulazioni ricevute dall'azienda partner.

Matrice	Nome commerciale	Percentuale Talco	Percentuale ritardante di fiamma
PP COPO	ISPLEN PB 270 G2M	20%	-
PP COPO	ISPLEN PB 270 G2M	20%	3%

Come si può vedere dalle curve in figure 78 e 79, il residuo corrispondente alla carica inorganica è leggermente inferiore al valore di 17.2% trovato nel PLene T 15, dato che è confermato dalla viscosità del polimero (figure 83, 84 e 85), che risulta leggermente inferiore in tutto l'arco di frequenze. Confrontando le curve (figura 80) ottenute tramite l'analisi TGA, si nota che il residuo è leggermente maggiore nel caso del materiale additivato con ritardante di fiamma: essendo quest'ultimo a base di ipofosfito di calcio, è probabilmente questo sale ad aumentare leggermente la percentuale di carica nel polimero.

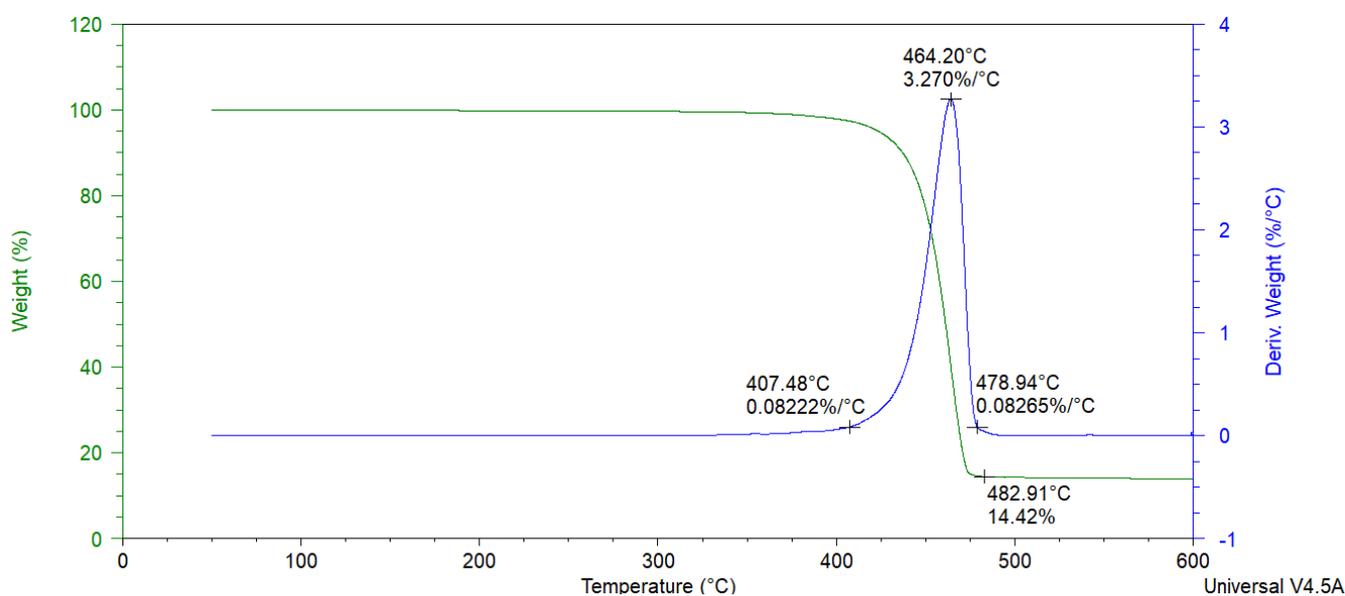


Figura 78 – Curva TGA del PP COPO TALCO.

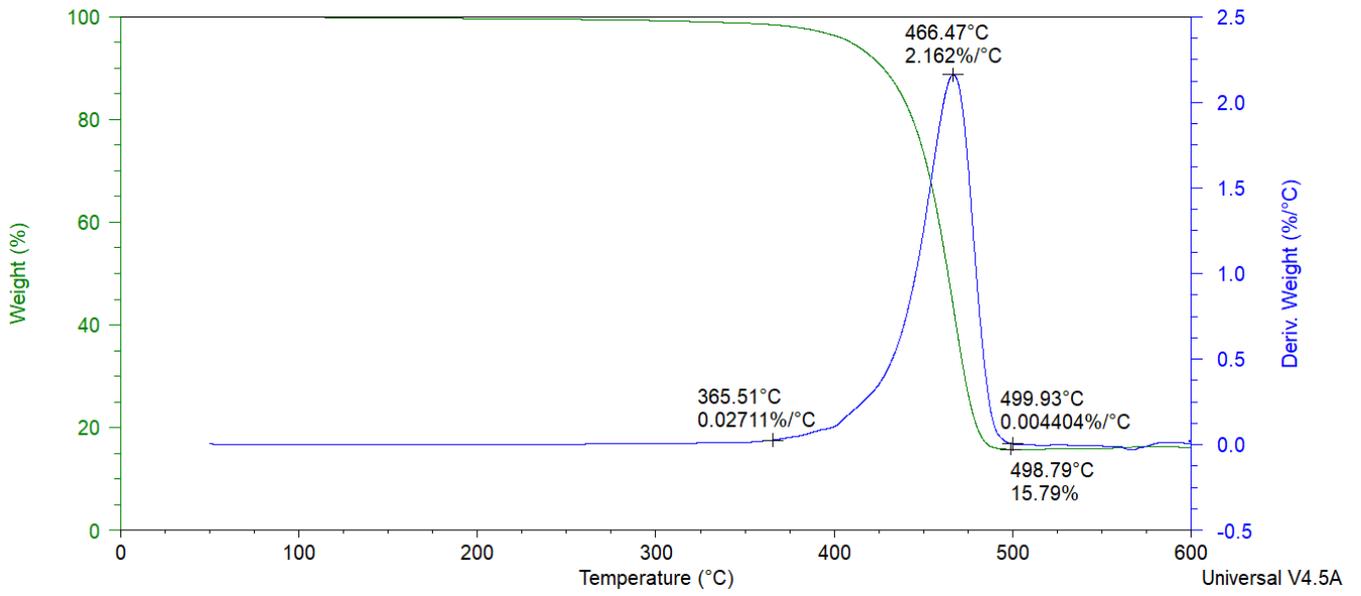


Figura 79 – Curva TGA del PP COPO TALCO FR3.

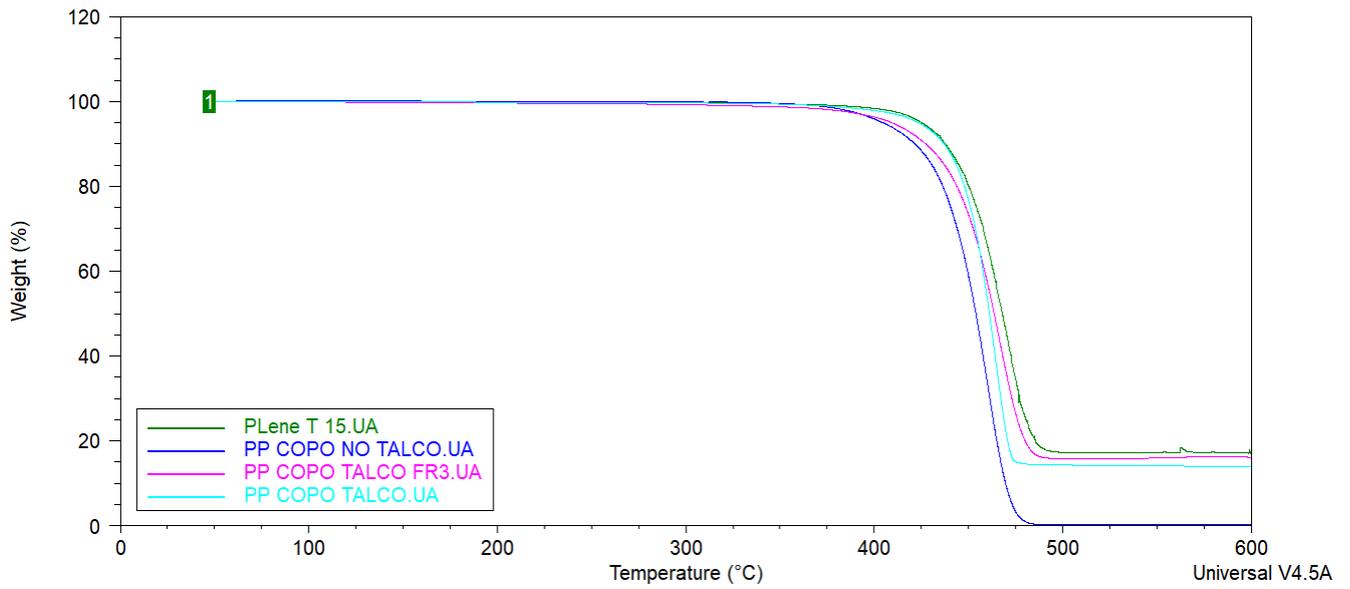


Figura 80 – Curve TGA a confronto.

Per quanto riguarda le analisi DSC, non sono riscontrabili sensibili differenze rispetto al polipropilene caricato talco ottenuto in laboratorio.

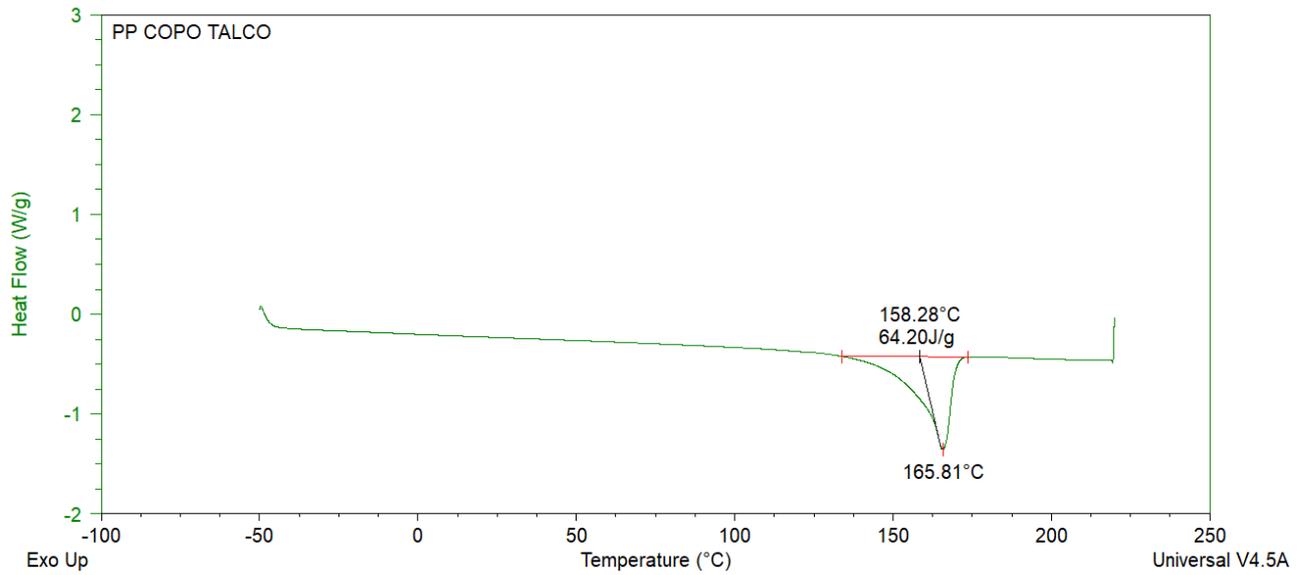


Figura 81 – Curva DSC del PP COPO TALCO.

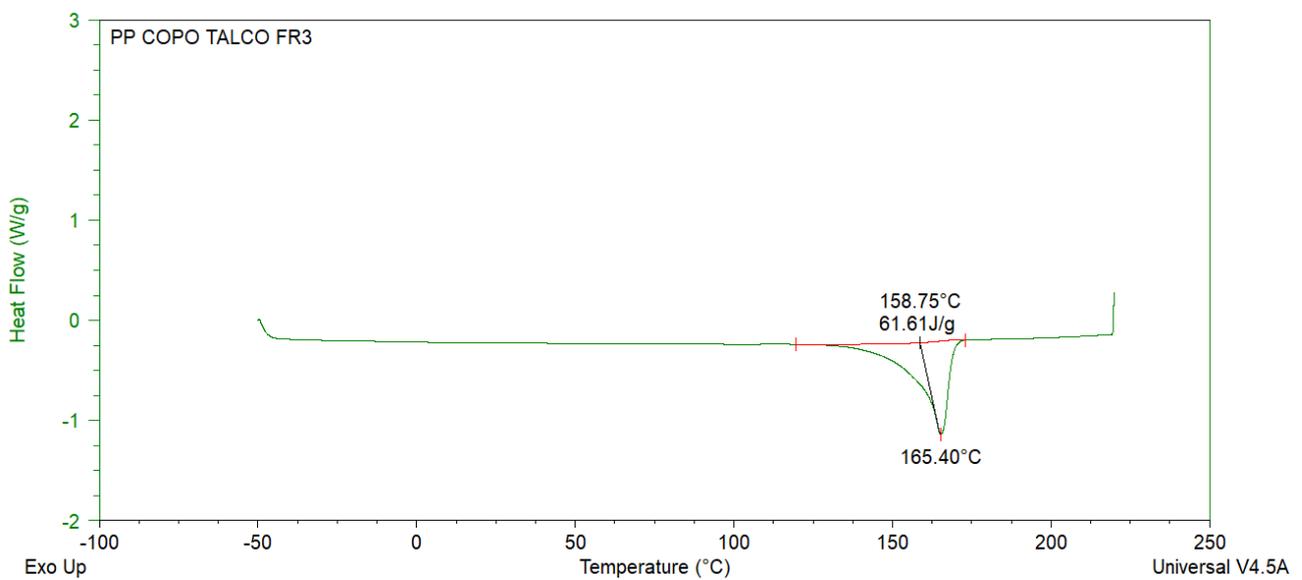


Figura 82 – Curva DSC del PP COPO TALCO FR3.

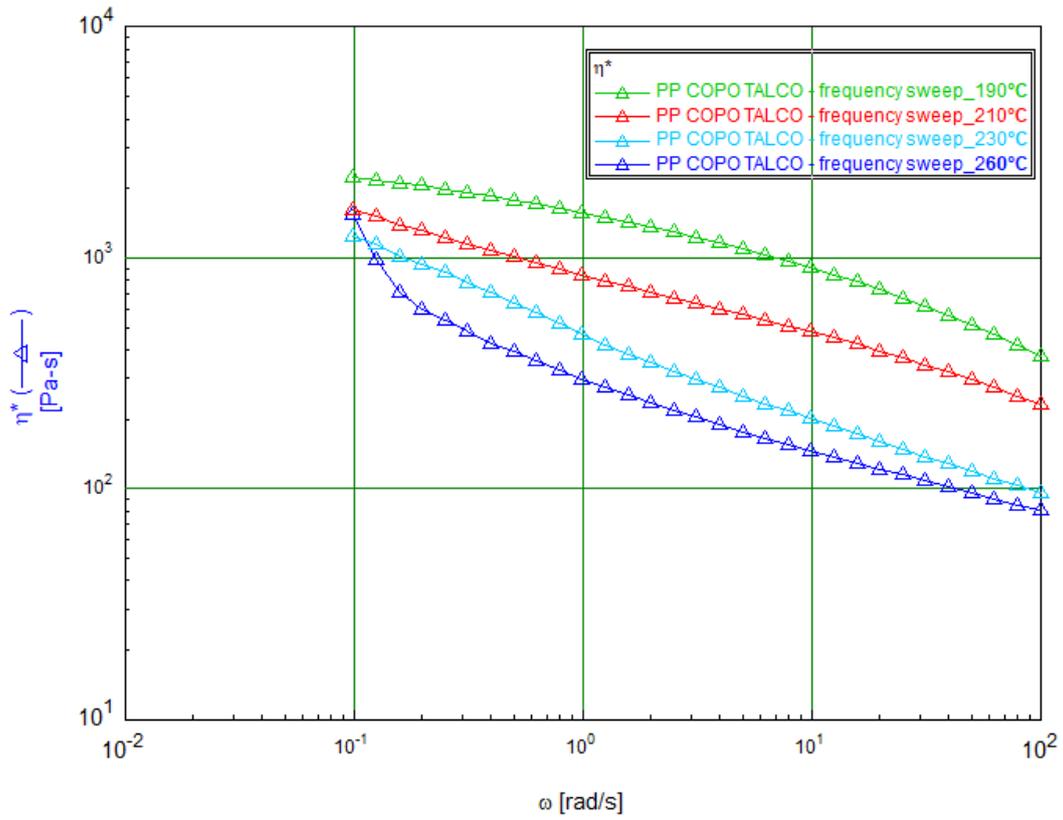


Figura 83 – Curva reologica del PP COPO TALCO FR3.

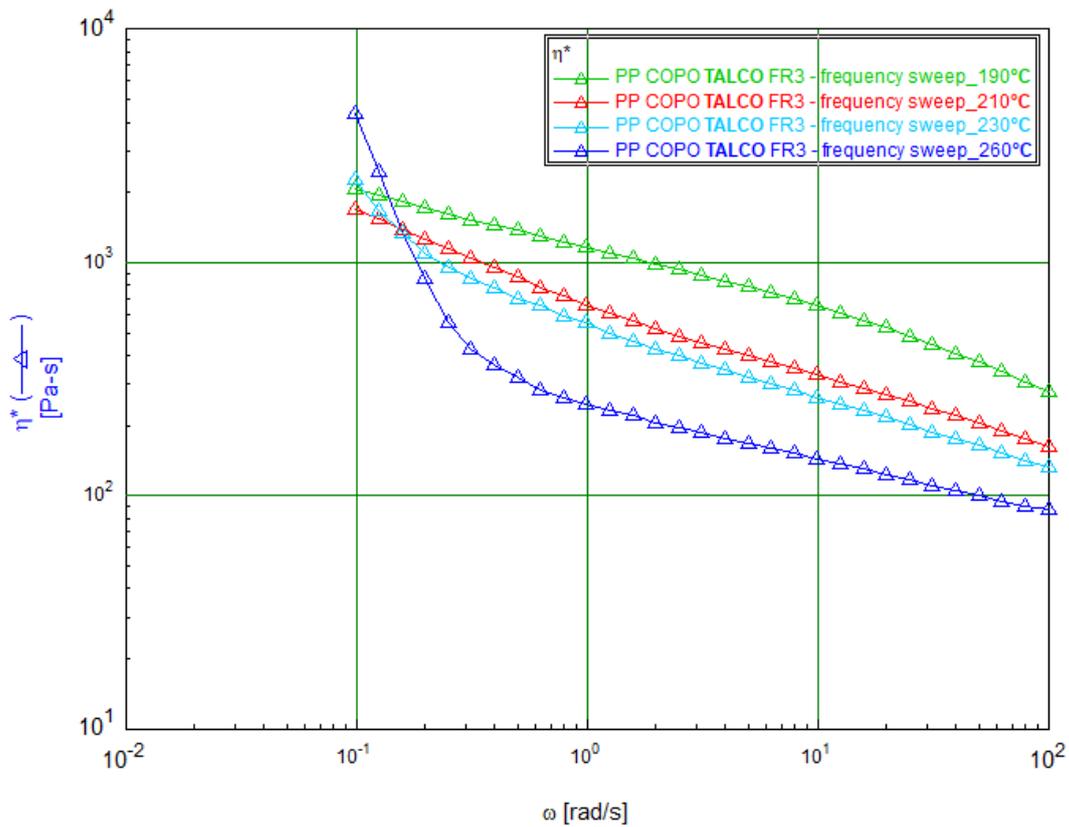


Figura 84 – Curva reologica del PP COPO TALCO FR3.

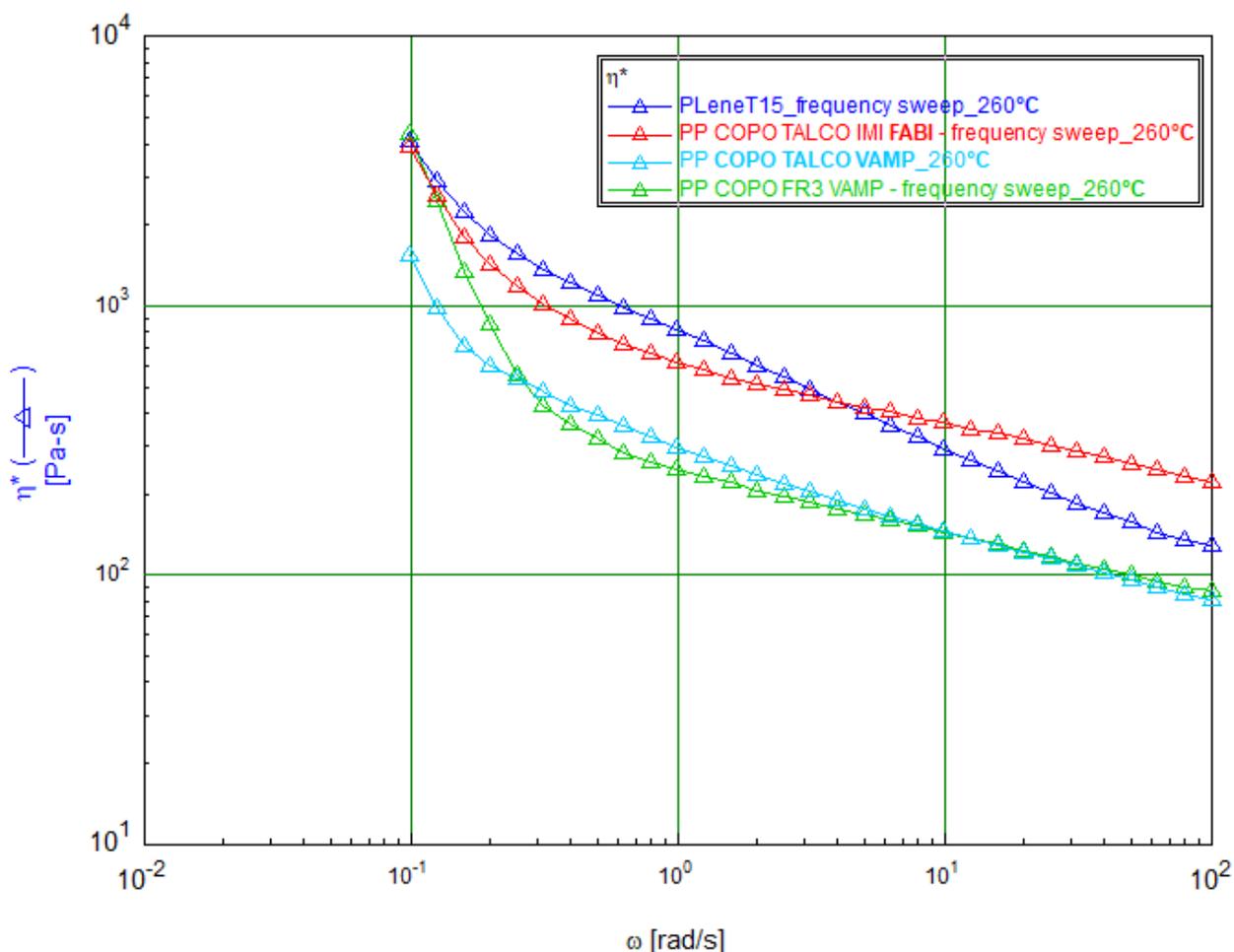


Figura 85 – Confronto delle curve reologiche tra i vari materiali utilizzati.

Dal confronto finale delle curve reologiche di tutti i materiali risultati idonei alla stampa 3D (figura 70), emerge l'accentuazione del comportamento non newtoniano del PP COPO FR3, che a causa della presenza del ritardante di fiamma è caratterizzato da un forte effetto di shear thinning a basse frequenze, addirittura maggiore di quello presente negli altri materiali.

Una volta caratterizzati, i due materiali forniti da VAMP sono stati utilizzati per la realizzazione dei provini necessari per le analisi del comportamento a combustione. In questa fase, si è dimostrato necessario un nuovo studio di ottimizzazione dei parametri, in quanto la geometria dei provini risulta differente dagli oggetti stampati in precedenza.

Per quanto riguarda la filatura del materiale, invece, si è scelto di utilizzare il metodo ad alta velocità di estrusione e bassa temperatura (metodo step 6): questo metodo, a discapito di una migliore rugosità superficiale, presenta il vantaggio di un filo circolare e di una velocità di produzione più che raddoppiata, senza perdite in termini di regolarità e stabilità del diametro.

#### 4.4. Ottimizzazione dei parametri di stampa 3D per l'ottenimento dei provini

Il principale problema legato alla realizzazione dei provini per i test UL-94 e al cono calorimetro (paragrafi 3.2.4, 3.2.5 e 3.2.6) è costituito dalle loro dimensioni: essendo di area maggiore rispetto agli oggetti stampati in precedenza, utilizzando gli stessi parametri ottimizzati si ottengono distorsioni dell'oggetto, dovute al ritiro, che diminuiscono sensibilmente la qualità della stampa, sia in termini di tolleranze, sia in termini di risoluzione dei dettagli. D'altra parte, la geometria in sé è semplice per entrambi i provini, senza dettagli che non siano i 4 vertici dei parallelepipedi, quindi non è necessaria una velocità di stampa particolarmente contenuta, ma che sia sufficiente a rispettare le tolleranze dimensionali, che costituiscono l'obiettivo principale per questo tipo di stampa.

Per ogni tipo di provino sono stati utilizzati entrambi i materiali fabbricati da VAMP, con e senza ritardante di fiamma, in vista di un successivo confronto tra i due e in particolare, per la riproducibilità dei risultati sono stati stampati 5 provini per UL-94 e 3 provini per cono calorimetro.

Seguono gli step di ottimizzazione dei parametri per le due geometrie da ottenere.

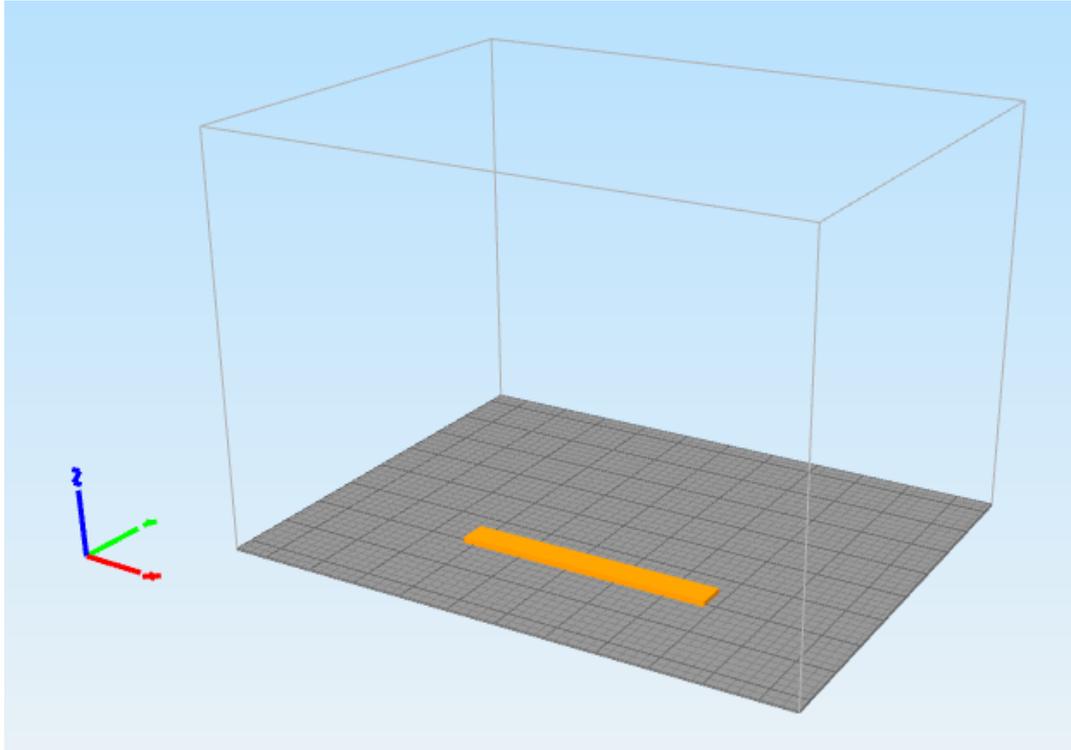
##### *Provino per UL-94 – Step 1*

Per la prima prova di stampa, si sono impostati i parametri utilizzati nello step 2 di stampa del provino ISO ISO-527A-5°, abbassando la temperatura dell'ugello da 250°C a 230°C, in base alla diversità di curve reologiche dei due materiali rispetto a quello utilizzato in precedenza (tabella 18). L'infill è sempre al 100% per massimizzare il materiale e il pattern di riempimento a  $\pm 45^\circ$ .

Il pezzo è stato stampato adagiandolo in orizzontale, sulla sua superficie maggiore, come si può vedere dalla figura 86.

*Tabella 18 – Parametri impostati nella prima stampa del provino per UL-94.*

<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
Temperatura estrusore	230 °C
Temperatura bed	80°C
Velocità di stampa	50 mm/s
Infill	100%
Pattern di riempimento	$\pm 45^\circ$
Spessore layer	0,2 mm
Ampiezza di estrusione	0,4 mm



*Figura 86 – Anteprima di stampa del provino per UL-94.*

Come quasi in tutti i casi in cui si utilizzano gli stessi parametri, cambiando geometria dell'oggetto o modalità di lavorazione di un materiale, il risultato non è soddisfacente: verso la metà della stampa, infatti, il pezzo si è incurvato a tal punto da interferire con i movimenti dell'ugello di stampa. Questo, quando raggiunge le estremità del provino rialzate, le abbassa schiacciando il materiale che quindi viene depositato con uno spessore minore rispetto al parametro impostato di 0.2 mm. Se non si arresta la stampa, si raggiunge un livello di distorsione tale che l'ugello muovendosi dà abrasione superficiale sul pezzo stampato, asportando gli strati precedentemente stampati.

È evidente che in queste condizioni non è possibile neppure ottenere l'oggetto finale, per cui i parametri vanno fortemente modificati in modo da risolvere per quanto possibile il problema del ritiro e quindi delle distorsioni che generano incurvamento alle estremità.

#### *Provino per UL-94 – Step 2*

Per ridurre il ritiro il più possibile, si è diminuita la velocità di raffreddamento del provino in due modi:

- aumentando la temperatura del bed fino a 100°C, diminuendo così la differenza tra temperatura a cui il materiale è depositato e temperatura finale dell'oggetto;
- aumentando la velocità di estrusione a 70 mm/s, in modo da diminuire il tempo che intercorre tra la deposizione di uno strato e l'altra. In questo modo lo strato depositato in precedenza ha un tempo di raffreddamento minore a causa del contatto con il nuovo strato appena depositato ad alta temperatura, con un conseguente aumento di temperatura che diminuisce la velocità di raffreddamento.

Il risultato è una sensibile riduzione della curvatura del pezzo, il cui stampaggio riesce ad essere portato a termine. Persiste tuttavia il problema delle tolleranze dimensionali, che non vengono rispettate perfettamente a causa dello schiacciamento del materiale in fase di deposizione, dovuto alla deformazione del pezzo, soprattutto alle estremità.

L'aumento di velocità, impostato senza accompagnare quello della temperatura, dà un lieve effetto di "tiraggio" del materiale depositato, soprattutto in sede di riempimento del layer a  $\pm 45^\circ$ . Non si è successivamente optato per un aumento della temperatura di deposizione per non perdere l'effetto positivo sul ritiro, ottenuto diminuendo la differenza con la temperatura del bed.

### *Provino per UL-94 – Step 3*

Per tentare di migliorare ulteriormente il comportamento durante raffreddamento del polipropilene, si sono cambiati i parametri relativi al primo strato del provino: aumentando l'altezza e l'ampiezza di deposizione, diminuendo la velocità di stampa del 20%, si è ricercato una maggiore solidità di quest'ultimo, per permettere un migliore ancoraggio al raft e una maggiore rigidità, in modo da contrastare la flessione verso l'alto delle estremità.

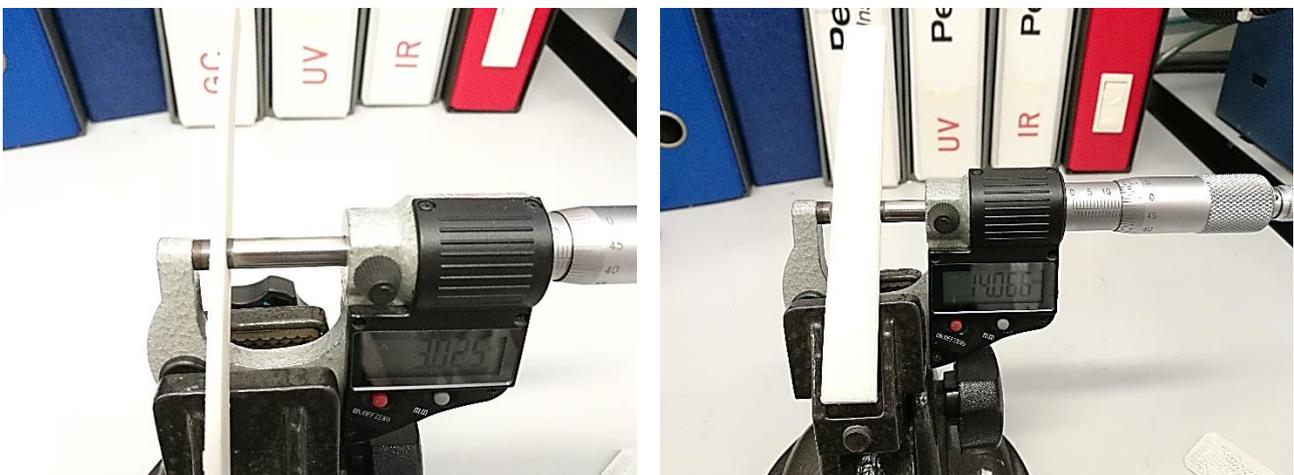
In aggiunta è stato impostato al massimo il funzionamento della ventola che agisce direttamente sul materiale depositato durante la stampa: sottoponendo il provino ad un flusso continuo di aria calda, si è cercato di ridurre ulteriormente la velocità di raffreddamento e quindi il ritiro.

I parametri di stampa ottimizzati sono riportati in tabella 19

*Tabella 19 – Parametri di stampa del provino per UL-94 ottimizzati.*

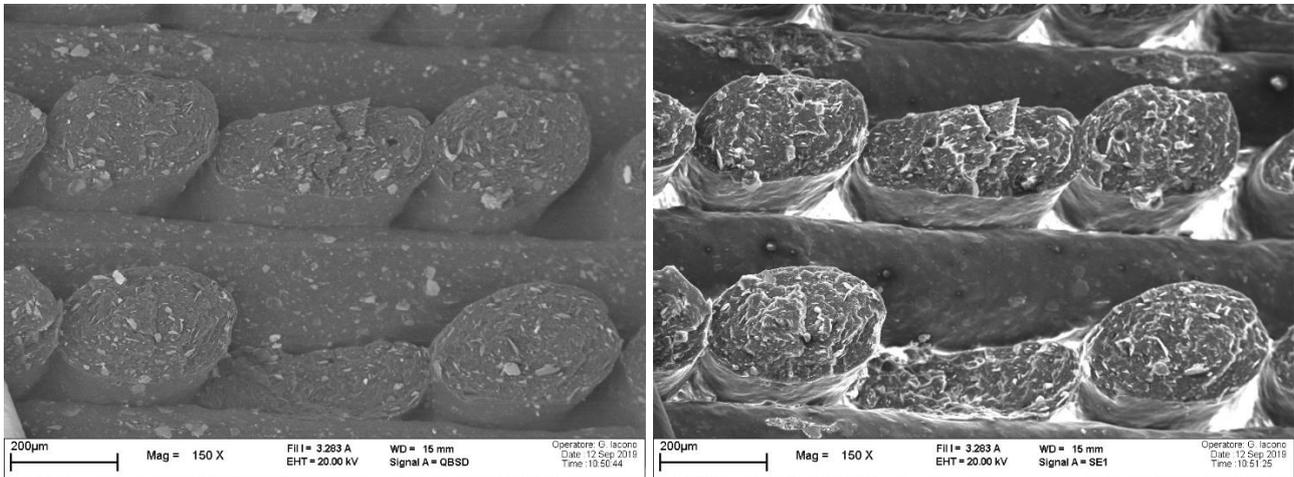
<b>Parametro</b>	<b>Valore</b>
Temperatura estrusore	230 °C
Temperatura bed	100°C
Velocità di stampa	70 mm/s
Infill	100%
Pattern di riempimento	$\pm 45^\circ$
Spessore layer	0,2 mm
Ampiezza di estrusione	0,4 mm
Flusso delle ventole	100%

Il risultato di questi cambiamenti è quello presupposto: il pezzo ora non solo viene stampato completamente, ma anche correttamente, rispettando le tolleranze dimensionali, come si può osservare in figura 87. Le dimensioni nominali di 3 e 14 sono rispettate con un errore rispettivamente di 25  $\mu\text{m}$  e 66  $\mu\text{m}$ .



*Figura 87 – Misura delle dimensioni del provino tramite un calibro elettronico.*

In figura 88 sono invece visibili le foto effettuate con il SEM di un provino stampato in 3D, in modalità *backscattered*, in cui risalta bene la carica inorganica dispersa nei vari filamenti depositati, e *secondary electrons*, in cui si nota l'alternanza di strati più ovali e più circolari, dovuto all'effetto di stiramento descritto in precedenza, e il pattern di riempimento strato a strato nelle due direzioni perpendicolari.

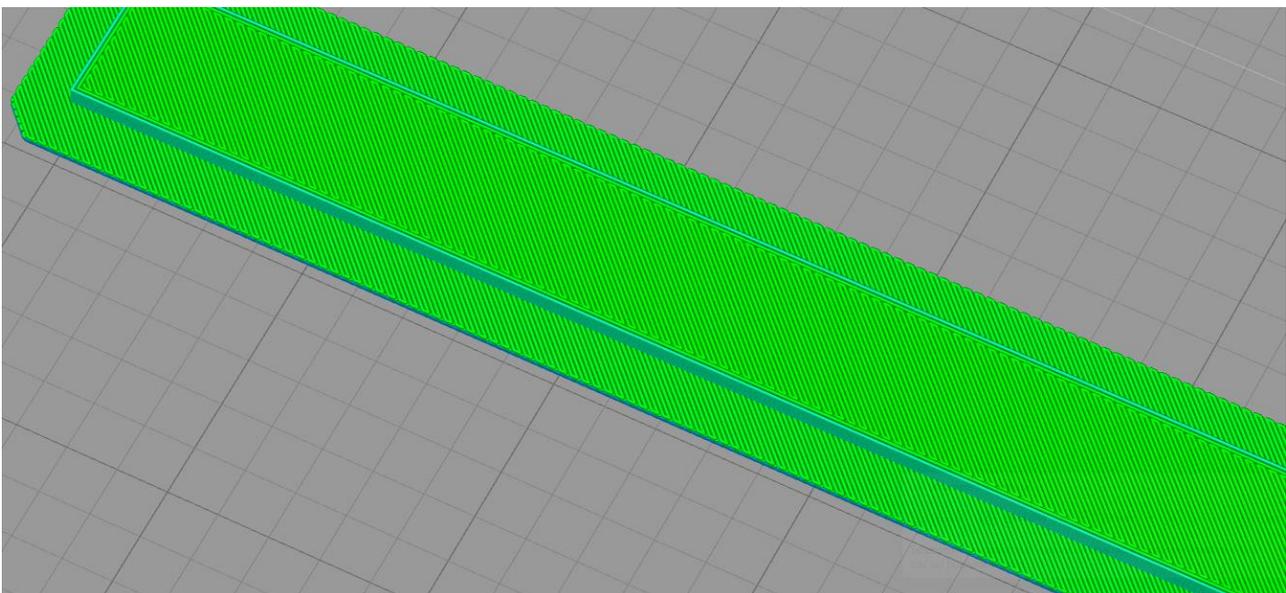


*Figura 88 – Foto SEM di un provino per UL-94, stampato in 3D. A sinistra la modalità backscattered, a destra quella secondary electrons.*

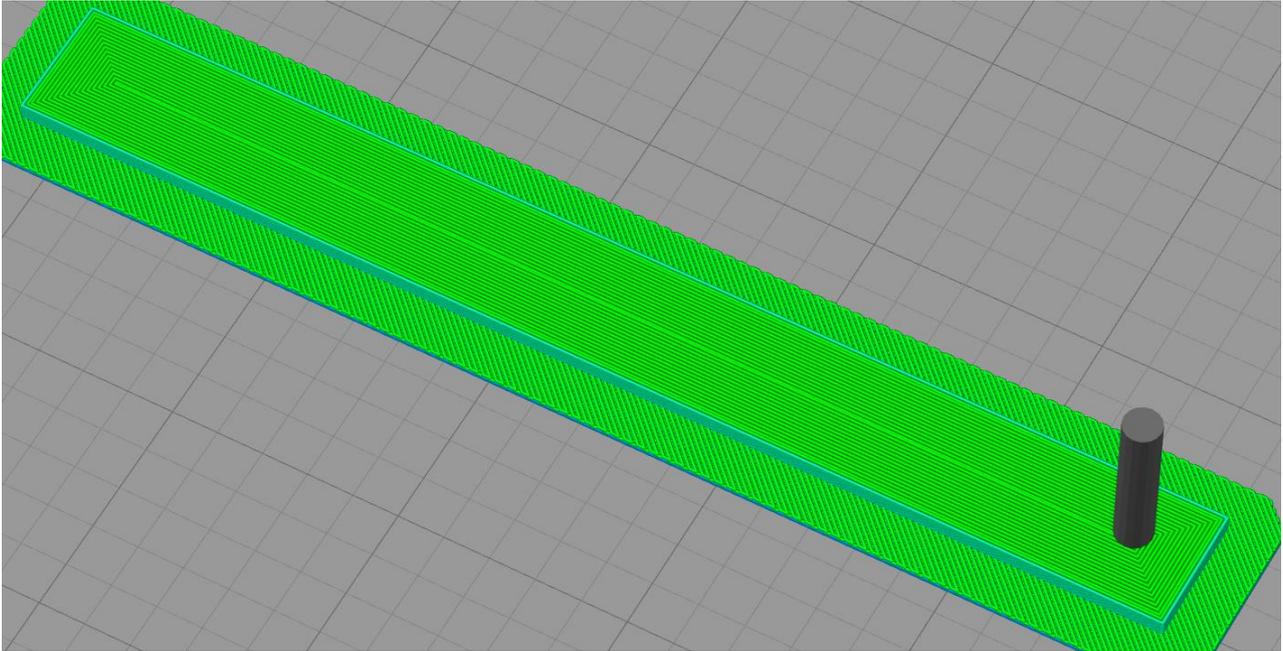
#### *Provino per UL-94 – Step 4*

Come ulteriore parametro di valutazione del comportamento al fuoco di un oggetto stampato 3D, si è scelto di realizzare due ulteriori provini, cambiando un solo parametro rispetto a quelli ottenuti con il metodo dello step 3. Sono così stati stampati:

- un provino a velocità di stampa sensibilmente inferiore, pari a 30 mm/s;
- un provino a pattern di riempimento concentrico, invece che rettilineo a  $\pm 45^\circ$ , secondo cui ogni layer è depositato “a spirale” dall'esterno al centro del pezzo. I due pattern sono confrontati in figura 89 e 90.



*Figura 89 – Pattern di riempimento rettilineo a  $\pm 45^\circ$ .*



*Figura 90 – Pattern di riempimento concentrico, dall'esterno verso l'interno.*

#### *Provino per cono calorimetrico*

I parametri di stampa ottimali per il provino UL-94, sono stati impostati anche per la stampa del provino per i test al cono calorimetrico, dando luogo ad una stampa soddisfacente, per cui non si sono ritenute necessarie ulteriori prove di ottimizzazione.

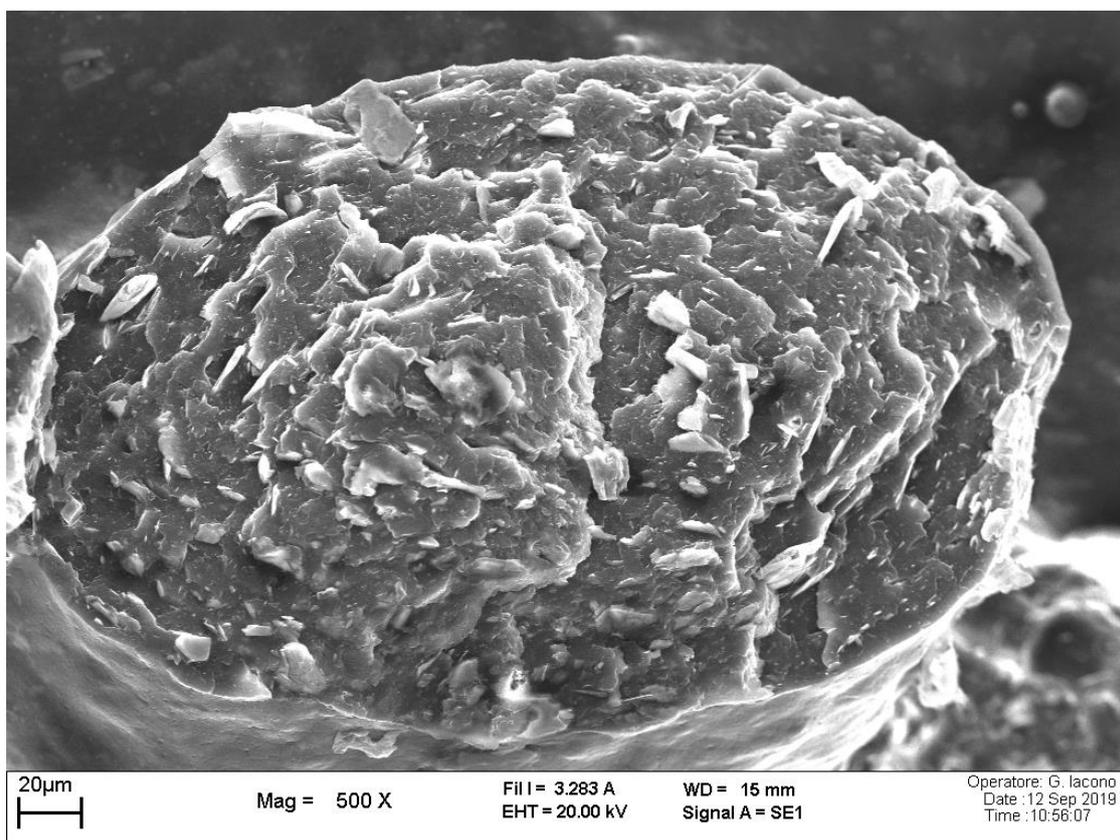
#### 4.5. *Ottenimento dei provini tramite altre tecnologie di lavorazione e confronto*

In vista di un successivo confronto con i provini stampati in 3D, sia per quanto riguarda i test UL-94, sia per le prove al cono calorimetro, sono stati fabbricati provini di identiche dimensioni tramite stampa a compressione, svolta in laboratorio, e tramite stampa a iniezione, svolta dall'azienda VAMP, utilizzando i materiali forniti da VAMP con e senza l'additivo antifiamma.

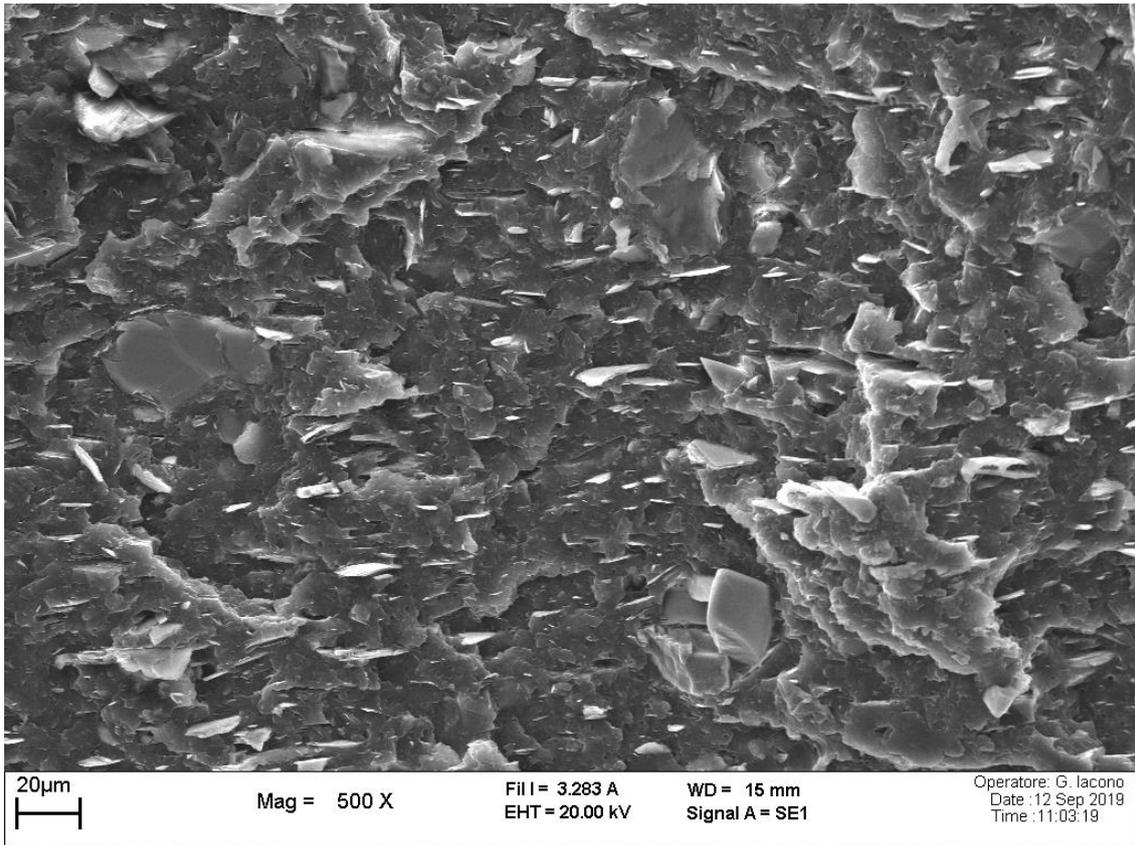
Dai campioni così ottenuti è stata successivamente ottenuta una sezione, oggetto di microscopia SEM per un confronto sulla dispersione del talco nelle tre tecnologie di formatura.

Dal confronto (figura 91, 92, 93) emergono le seguenti differenze:

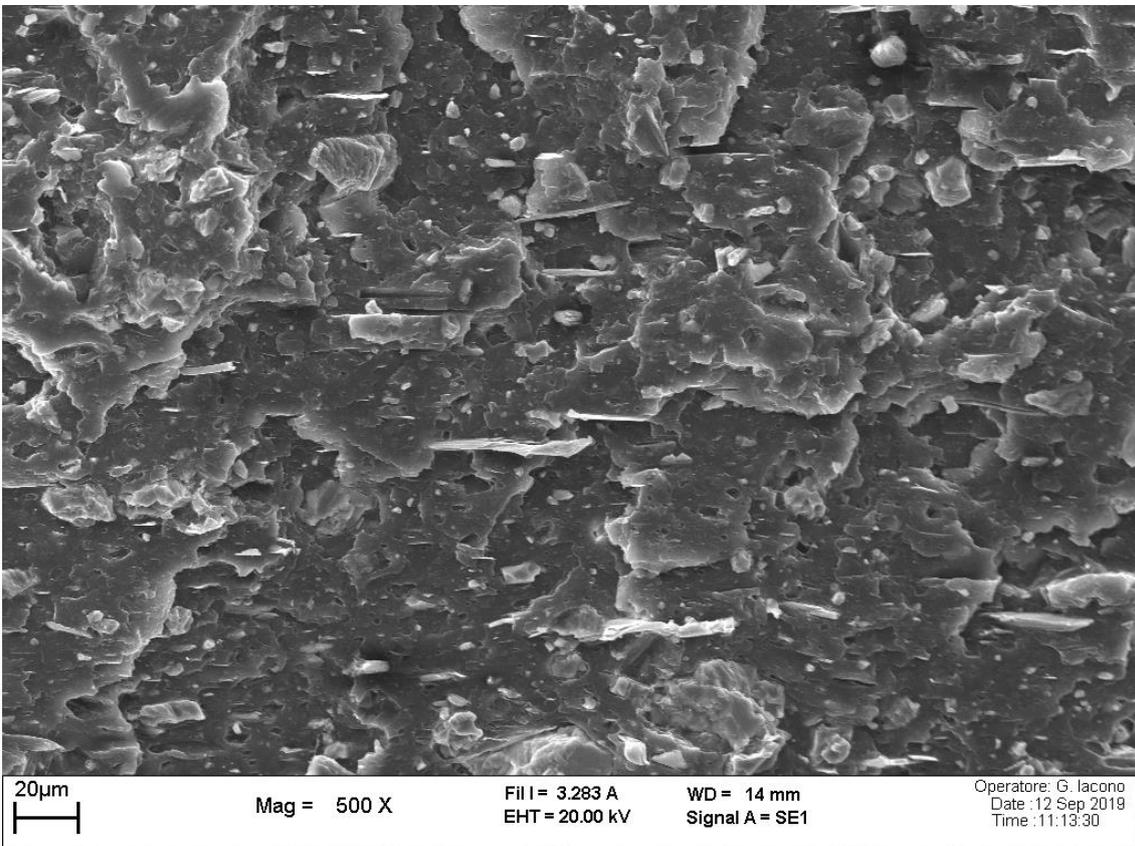
- La carica risulta orientata e meglio dispersa nei provini a compressione e ad iniezione, rispetto a quello stampato in 3D.
- L'orientazione della carica è parallela agli sforzi di iniezione e compressione, mentre è concentrica nella stampa 3D
- La granulometria delle particelle è generalmente più grossolana nella sezione del provino stampato in 3D, a causa della minore entità di lavorazione a cui il polimero fuso è sottoposto.



*Figura 91 – Immagine SEM della sezione di un filamento del provino stampato 3D.*



*Figura 92 – Immagine SEM della sezione del provino stampato a compressione.*



*Figura 93 – Immagine SEM della sezione del provino stampato ad iniezione.*

#### 4.6. Prove di combustione e analisi dei risultati

Prima di procedere con i test di combustione sui provini ottenuti secondo le tre diverse lavorazioni, essi sono stati pesati, numerati e ne sono state misurate le dimensioni. Le misurazioni sono riportate in tabella 20.

I campioni sono divisi in base alla loro fabbricazione e alla presenza o meno in essi dell'additivo ritardante di fiamma, e sono stati realizzati con i materiali ricevuti da V. A. M. P., caratterizzati nel capitolo 4.3. (pagina 76).

Tabella 20 – Masse e dimensioni dei vari provini per le prove di combustione.

Materiale	N°	M campione [g]	Lunghezza [cm]	Larghezza [cm]	Spessore [cm]	Volume [cm <sup>3</sup> ]	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]
<b>STAMPA A INIEZIONE FR 3%</b>	1	2.53	12.4	1.2	0.16	2.688	0.94
	2	2.49	12.4	1.2	0.16	2.688	0.93
	3	2.47	12.4	1.2	0.16	2.688	0.92
	4	2.50	12.4	1.2	0.16	2.688	0.93
	5	2.52	12.4	1.2	0.16	2.688	0.94
<b>STAMPA A COMP. NO FR</b>	1	5.37	12.4	1.4	0.3	5.208	1.03
	2	5.26	12.4	1.4	0.3	5.208	1.01
	3	4.71	12.4	1.4	0.3	5.208	0.90
	4	5.31	12.4	1.4	0.3	5.208	1.02
	5	5.21	12.4	1.4	0.3	5.208	1.00
<b>STAMPA A COMP. FR 3%</b>	1	5.59	12.4	1.4	0.3	5.208	1.07
	2	5.55	12.4	1.4	0.3	5.208	1.06
	3	5.25	12.4	1.4	0.3	5.208	1.01
	4	5.31	12.4	1.4	0.3	5.208	1.02
	5	5.30	12.4	1.4	0.3	5.208	1.02
<b>STAMPA 3D NO FR</b>	1	4.19	12.4	1.4	0.3	5.208	0.80
	2	4.17	12.4	1.4	0.3	5.208	0.80
	3	4.24	12.4	1.4	0.3	5.208	0.81
	4	4.14	12.4	1.4	0.3	5.208	0.79
	5	4.24	12.4	1.4	0.3	5.208	0.81
<b>STAMPA 3D FR 3%</b>	1	4.26	12.4	1.4	0.3	5.208	0.82
	2	4.47	12.4	1.4	0.3	5.208	0.86
	3	4.36	12.4	1.4	0.3	5.208	0.84
	4	4.53	12.4	1.4	0.3	5.208	0.87
	5	4.41	12.4	1.4	0.3	5.208	0.85
	6	4.26	12.4	1.4	0.3	5.208	0.82
	7	4.45	12.4	1.4	0.3	5.208	0.85

Come si nota dalla tabella, sono presenti differenze in termini di massa e volumi dei provini, in base alla tecnologia di lavorazione. In particolare, a parità di volume, i campioni fabbricati per stampaggio a compressione presentano densità maggiori rispetto a quelli stampati in 3D, con una media di 1.04 rispetto a 0.84. Questa differenza di circa il 20% è intrinsecamente legata alla morfologia degli oggetti stampati in 3D: come osservato dal confronto delle immagini SEM, anche impostando il parametro dell'infill al massimo, il risultato di una stampa 3D è costruito lasciando una grande quantità di vuoti

tra un filamento depositato e l'altro, mentre nella stampa a compressione il materiale riempie completamente tutti gli spazi disponibili nello stampo.

Benché il confronto andrebbe effettuato su provini di uguali volumi, le densità dei provini stampati ad iniezione invece si posizionano nel mezzo rispetto a quelle degli altri due. Questo risultato è dovuto anche al fatto che gli stampi a disposizione dell'azienda presentavano una delle dimensioni inferiore rispetto agli stampi disponibili in laboratorio, per cui sia masse che volumi sono risultati pari a circa la metà rispetto ai provini a compressione.

Consapevoli di queste differenze in termini di densità, si riportano in seguito i risultati commentati delle prove UL-94, nelle configurazioni verticali e orizzontali e delle prove al cono calorimetrico.

#### 4.6.1. Test UL-94

Le prove sono state svolte secondo le norme illustrate al paragrafo 3.2.4., a pagina 33.

##### *Vertical burning*

I risultati delle prove sono riportati in tabella 21.

*Tabella 21 – Risultati delle prove UL-94 vertical burning*

<b>Materiale</b>	<b>N°</b>	<b>t<sub>1</sub></b>	<b>t<sub>2</sub></b>	<b>Gocciolamento</b>	<b>Cotone brucia</b>	<b>Fiamma raggiunge clamp</b>	<b>Classificazione</b>
STAMPA A INIEZIONE	1	10	12	SI	SI	NO	V-2
	2	3	2	SI	SI	NO	V-2
	3	2	13	SI	SI	NO	V-2
STAMPA A COMP. NO FR	1	50	-	SI	SI	SI	N.C.
	2	27	-	SI	SI	SI	N.C.
	3	30	-	SI	SI	SI	N.C.
STAMPA A COMP FR 3%	1	4	2	SI	SI	NO	V-2
	2	3	6	SI	SI	NO	V-2
	3	18	40	SI	SI	SI	N.C.
STAMPA 3D NO FR	1	17	-	SI	SI	SI	N.C.
	2	18	-	SI	SI	SI	N.C.
	3	20	-	SI	SI	SI	N.C.
STAMPA 3D FR 3%	1	3	40	SI	SI	SI	N.C.
	2	9	30	SI	SI	SI	N.C.
	3	5	37	SI	SI	SI	N.C.
	6	12	32	SI	SI	SI	N.C.
	7	50	-	SI	SI	SI	N.C.

Analizzando i risultati ottenuti, si nota come sia i campioni contenenti il ritardante di fiamma stampati a compressione, sia quelli stampati ad iniezione, ottengono la classificazione V-2, in quanto per entrambi la fiamma non raggiunge la pinza a cui è agganciato il provino durante la prova, ma il gocciolamento del campione innesca il cotone posto sotto di esso. Questo risultato conferma che la formulazione con l'additivo antifiamma al 3% è corretta e sufficiente per raggiungere l'estinzione della fiamma, cosa che invece non accade nel materiale senza additivo. È doveroso precisare che la prova sul campione n° 3 stampato a compressione è probabilmente risultata non classificabile a causa del peso ridotto del campione: la presenza di vuoti all'interno, diminuendo la massa del campione, ha

probabilmente inficiato la prova, inibendo o non rendendo sufficiente il quantitativo di ritardante di fiamma.

Andando ad analizzare i provini stampati 3D, nessuno di questi raggiunge la classificazione V-2, a causa probabilmente della minor massa in gioco durante la combustione. Una differenza notevole però esiste tra le formulazioni contenenti l'additivo antifiama e quelle private di esso: durante le prove, nei primi la fiamma si spegne una volta ed è necessaria una seconda applicazione del bunsen, mentre nei secondi la fiamma raggiunge la pinza senza mai spegnersi. Visivamente inoltre durante le prove sul materiale additivato si nota la difficoltà della fiamma nel suo avanzamento, con un gocciolamento che la rende più volte flebile e sul punto di spegnersi durante il suo percorso.

Per quanto riguarda l'influenza dei parametri di stampa sul comportamento alla fiamma, si ricorda che i provini 6 e 7 stampati in 3D e contenenti il ritardante di fiamma, presentano rispettivamente velocità di stampa minore e riempimento concentrico. Analizzando i risultati delle prove su questi due campioni, si nota un comportamento pressoché invariato per quanto riguarda la differenza di velocità di stampa, mentre vi è addirittura un peggioramento delle prestazioni nel provino a stampa concentrica. La spiegazione di quest'ultimo fenomeno è da riporre probabilmente non nella diversa quantità di materiale stampato, che anzi risulta leggermente maggiore e quindi dovrebbe migliorare le proprietà antifiama, quanto nella modalità di deposizione: il provino è costruito con lunghi tratti di materiale continuo nella direzione della sua dimensione maggiore (figura 90, pagina 85), per cui la fiamma, propagandosi in verticale, non trova i vuoti dei provini stampati a  $\pm 45^\circ$ , ma una serie di filamenti continui, il cui unico contrasto alla fiamma risulta quindi il ritardante di fiamma.

### *Horizontal burning*

Dopo aver analizzato i materiali in termini di autoestinzione della fiamma, si è proceduto con le prove in configurazione orizzontale, utili per il calcolo della velocità di propagazione della fiamma.

I risultati delle prove svolte con la nuova configurazione sono riportati in tabella 22.

*Tabella 22 – Risultati delle prove UL-94 vertical burning*

<b>Materiale</b>	<b>N°</b>	<b>Lunghezza bruciata [mm]</b>	<b>Tempo impiegato [s]</b>	<b>Velocità di propagazione della fiamma [mm/min]</b>	<b>Passato</b>
STAMPA A INIEZIONE	4	21	36	35	SI
	5	34	51	40	SI
COMP. NO FR	4	75	174	25.9	SI
	5	75	246	18.3	SI
COMP. FR 3%	4	10	24	25	SI
	5	15	46	19.6	SI
STAMPA 3D NO FR	4	75	180	25	SI
	5	75	206	21.8	SI
STAMPA 3D FR 3%	4	3	8	22.3	SI
	5	35	80	26.3	SI

Dai risultati ottenuti si nota l'effetto del ritardante di fiamma: nelle formulazioni in cui è presente, il provino non arriva mai a completa combustione del tratto utile, di lunghezza pari a 75 mm; questo valore di lunghezza bruciata infatti viene raggiunto solo nei due materiali senza additivo antifiama. Per quanto riguarda le velocità di propagazione della fiamma, si può notare come i campioni stampati ad iniezione brucino più velocemente a causa dello spessore minore, mentre per le altre due tecniche non sono presenti sensibili differenze, anche a causa dell'esiguo numero di campioni analizzati.

#### 4.6.2. Test al cono calorimetrico

Le prove al cono calorimetrico si sono svolte sui provini stampati a compressione e in 3D, con e senza additivo antifiamma, secondo le norme illustrate al paragrafo 3.2.5 (pagina 35).

Come prima cosa vengono riportate in tabella 23 le pesature dei provini e dei residui, corrispondenti alla carica inorganica, e in tabella 24 le specifiche geometriche e quindi la densità dei vari campioni. Da queste tabelle si può vedere come le densità dei campioni 3D siano ancora una volta inferiori a quelle dei campioni stampati a compressione, mentre le percentuali di residuo confermano i risultati già trovati tramite le analisi TGA.

Tabella 23 – Masse di provini utilizzati per i test al cono calorimetrico e dei rispettivi residui.

Materiale	N°	M campione [g]	M alluminio [g]	M residuo + alluminio [g]	M residuo [g]	M residuo [%]
STAMPA COMP NO FR	1	6.63	0.22	1.37	1.15	17.3
	2	6.67	0.21	1.43	1.22	18.3
	3	6.61	0.20	1.32	1.12	16.9
STAMPA COMP FR 3 %	4	6.68	0.26	1.43	1.17	17.5
	5	6.71	0.24	1.53	1.29	19.2
	6	6.52	0.23	1.51	1.28	19.6
STAMPA 3D NO FR	7	4.09	0.23	0.96	0.73	17.8
	8	3.69	0.23	0.89	0.66	17.9
	9	3.81	0.23	0.88	0.65	17.0
STAMPA 3D FR 3 %	10	3.94	0.23	1.06	0.83	21.1
	11	4.06	0.23	1.08	0.85	20.9
	12	4.06	0.22	1.07	0.84	20.9

Tabella 24 – Specifiche geometriche e densità dei provini utilizzati per i test al cono calorimetrico.

Materiale	N°	M campione [g]	Lato [cm]	Spessore [cm]	Volume [cm <sup>3</sup> ]	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]
STAMPA COMP NO FR	1	6.63	5	3	75	0.088
	2	6.67	5	3	75	0.089
	3	6.61	5	3	75	0.088
STAMPA COMP FR 3 %	4	6.68	5	3	75	0.089
	5	6.71	5	3	75	0.089
	6	6.52	5	3	75	0.087
STAMPA 3D NO FR	7	4.09	5	1.97	49.25	0.083
	8	3.69	5	1.97	49.25	0.075
	9	3.81	5	2.09	52.25	0.073
STAMPA 3D FR 3 %	10	3.94	5	2.33	58.25	0.068
	11	4.06	5	2.36	59.00	0.069
	12	4.06	5	2.20	55.00	0.074

Vengono invece riportati in seguiti i risultati delle analisi al cono in tabella 25 e il confronto dei grafici in figura 94.

Tabella 25 – Risultati dei test al cono calorimetrico.

Materiale	N°	t <sub>ign</sub> [s]	t <sub>end</sub> [s]	HRR (peak) [KW/m <sup>2</sup> ]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	SEA (av) [m <sup>2</sup> /Kg]
STAMPA COMP NO FR	1	56	290	1269.67	93.83	482.18
	2	55	312	1006.37	93.88	493.27
	3	54	292	1188.63	93.64	536.41
	Media	<b>55</b>	<b>298</b>	<b>1154.89</b>	<b>93.78</b>	<b>503.95</b>
STAMPA COMP FR 3 %	4	56	296	984.55	87.01	471.69
	5	53	292	1040.44	93.45	562.09
	6	49	290	943.44	92.08	553.46
	Media	<b>52.7</b>	<b>292.7</b>	<b>989.48</b>	<b>90.84</b>	<b>529.07</b>
STAMPA 3D NO FR	7	49	262	915.60	61.46	531.48
	8	46	256	940.04	59.88	532.10
	9	43	242	1121.28	60.25	503.89
	Media	<b>46</b>	<b>253.3</b>	<b>992.31</b>	<b>60.53</b>	<b>522.49</b>
STAMPA 3D FR 3 %	10	45	252	923.48	62.62	558.42
	11	48	246	882.04	55.71	540.04
	12	46	246	965.47	56.48	511.44
	Media	<b>46.3</b>	<b>248</b>	<b>890.33</b>	<b>58.27</b>	<b>536.63</b>

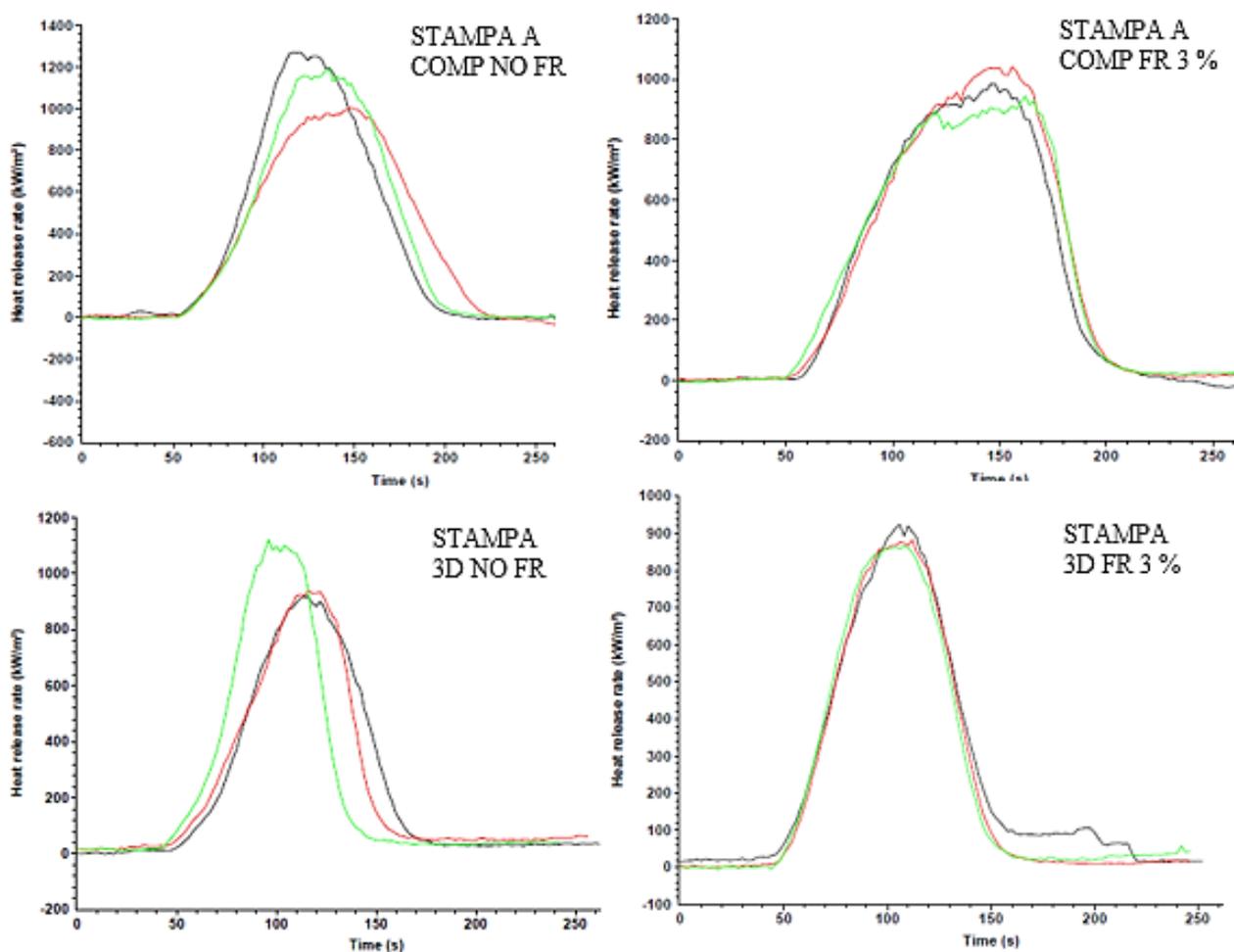


Figura 94 – Curve HRR-time risultanti dall'analisi al cono calorimetrico.

Analizzando le curve e i dati ottenuti, si nota un'analogia negli effetti della combustione tra le due tecniche di lavorazione. In entrambi i casi infatti l'aggiunta del ritardante di fiamma abbassa i tempi di innesco e fine combustione, l'HRR e il THR, mentre aumenta l'area specifica occupata dai fumi di combustione.

È doveroso notare che però queste variazioni risultano di piccola entità, paragonabile all'errore sulla singola misurazione, per cui non si possono trarre conclusioni nette confrontando questi materiali, a causa del bassissimo contenuto di ritardante di fiamma, che non dà effetti particolarmente evidenti. Da un confronto finale tra i parametri del test al cono calorimetrico normalizzati sulla densità media dei campioni (tabella 26), si nota come i campioni 3D abbiamo un picco di velocità di rilascio di calore più elevato, ma un calore totale rilasciato inferiore ai campioni stampati a compressione, dato che conferma l'andamento delle curve di combustione, più strette ed alte nel caso dei campioni 3D.

*Tabella 26 – Confronto finale tra i parametri normalizzati sulla densità media dei campioni.*

<b>Materiale</b>	<b>N°</b>	<b>Densità [Kg/m<sup>3</sup>]</b>	<b>HRR (peak) normalizzato [KW·m/Kg]</b>	<b>THR normalizzato [MJ·m/Kg]</b>	<b>SEA (av) normalizzato [m<sup>2</sup>/Kg]/[Kg/m<sup>3</sup>]</b>
<b>STAMPA COMP NO FR</b>	<b>Media</b>	884.7	1.305	0.106	0.570
<b>STAMPA COMP FR 3 %</b>	<b>Media</b>	885	1.118	0.103	0.598
<b>STAMPA 3D NO FR</b>	<b>Media</b>	769.3	1.290	0.079	0.680
<b>STAMPA 3D FR 3 %</b>	<b>Media</b>	702.3	1.268	0.083	0.764

## 5. CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi ha coinvolto diverse fasi sperimentali, il cui scopo finale è stato principalmente quello di individuare una formulazione a base polipropilene che fosse filabile, stampabile e che presentasse proprietà di ritardo alla fiamma.

In seguito alle varie analisi di caratterizzazione, comprendenti il confronto con un materiale commerciale, è stato individuato come soluzione un materiale contenente una carica inorganica, il talco, in quantitativo nominale pari al 20% in peso, e un additivo a basso contenuto di alogeni, in quantitativo nominale pari al 3%.

Gli step di ottimizzazione delle operazioni di filatura e stampa 3D invece hanno individuato due diverse configurazioni dei parametri. La filatura può essere condotta a temperature comprese tra 200°C e 220°C, ottenendo a basse velocità di estrusione un filo liscio ma ovale, oppure a temperature comprese tra i 180°C e i 190°C, ottenendo a velocità di estrusione più elevate un filo circolare ma ruvido superficialmente. I parametri da impostare per la stampa 3D invece dipendono fortemente dalla geometria dell'oggetto da stampare, ma in generale vi è una forte correlazione tra la velocità di stampa e la temperatura dell'ugello: aumentandone una, per non diminuire troppo la qualità della stampa, è necessario aumentare anche l'altra. Le distorsioni infine si possono limitare diminuendo il più possibile il ritiro volumetrico del materiale, avvicinando il più possibile le temperature dell'ugello e del piatto di stampa e diminuendo il più possibile la velocità di raffreddamento degli strati depositati. L'analisi dei risultati delle varie prove di combustione ha evidenziato l'inefficienza del quantitativo di ritardante di fiamma per una classificazione V-2 nel test UL-94 VB dei provini stampati in 3D, in quanto un'identica formulazione lavorata però tramite stampa a compressione e a iniezione supera invece il test. Le analisi al cono calorimetrico infine, hanno rivelato una lieve differenza di comportamento per quanto riguarda la stampa a compressione e la stampa 3D: quest'ultima presenta un picco di velocità di calore rilasciato superiore e un calore totale rilasciato inferiore.

In conclusione si evidenzia il raggiungimento degli obiettivi preposti in termini di formulazione di un nuovo materiale per additive manufacturing, ma si rende nota parallelamente la necessità di ulteriori analisi e approfondimenti per quanto riguarda non solo il comportamento alla fiamma del materiale, per individuare quale sia il corretto quantitativo di ritardante di fiamma per ottenere l'autoestinzione di essa e quindi la classificazione V-2, ma anche lo studio dell'effetto dei vari parametri impostabili nella tecnica FDM sulle proprietà antifiamma della formulazione.



## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI E SITOGRAFICI

- [1] Sito web dell'azienda V.A.M.P., <http://www.vampsrl.com/>, [online] Settembre 2019
- [2] Sito web dell'azienda Treed Filaments, <http://treedfilaments.com/3d-printing-filaments/polypropylene-family/>, [online], Settembre 2019.
- [3] O.S. Carneiro, A.F. Silva, R. Gomes, (2015). Fused deposition modeling with polypropylene, *Materials & Design*, 83, 768–776.
- [4] Thermo Fisher Scientific, In-Line Compounding for Production of Filaments for (Fused Filament Fabrication) FFF Printing, 2018.
- [5] Wikipedia, enciclopedia online, [https://it.wikipedia.org/wiki/Modellazione\\_a\\_deposizione\\_fusa.](https://it.wikipedia.org/wiki/Modellazione_a_deposizione_fusa.), [online], Settembre 2019.
- [6] Sito web 3Dhubs, <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/fdm-3d-printing-materials-compared>, [online], Settembre 2019.
- [7] Sito web 3Dnatives, <https://www.3dnatives.com/en/plastics-used-3d-printing110420174/>, [online], Settembre 2019.
- [8] Sunpreet Singh, Seeram Ramakrishna, Rupinder Singh, (2017), Material issues in additive manufacturing: A review, *Journal of Manufacturing Processes*, 25, 185–200.
- [9] Tuan D. Ngo, Alireza Kashani, Gabriele Imbalzano, Kate T.Q. Nguyen, David Hui, (2018), Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges *Composites Part B*, 143, 172–196.
- [10] Sito web All 3DP, <https://all3dp.com/1/3d-printing-materials-guide-3d-printer-material/>, [online], Settembre 2019.
- [11] Lukas Warnung, Sarah-Jane Estermann, Andreas Reisinger, (2019), Mechanical Properties of Fused Deposition Modeling (FDM) 3D Printing Materials, *RTEjournal - Forum für Rapid Technologie*, [online], Settembre 2019.
- [12] Aboma Wagari Gebisa, Hirpa G. Lemu, (2017), Influence of 3D Printing FDM Process Parameters on Tensile Property of ULTEM 9085, *Procedia Manufacturing*, 30, 331–338.
- [13] Peng Geng, Ji Zhao, Wenzheng Wu\*, Wenli Ye, Yulei Wang, Shuobang Wang, Shuo Zhang, (2019), Effects of extrusion speed and printing speed on the 3D printing stability of extruded PEEK filament, *Journal of Manufacturing Processes*, 37, 266–273.
- [14] Sito web All 3DP, <https://all3dp.com/ic3d-and-aleph-objects-start-open-sourcing-3d-printer-filament/>, [online], Settembre 2019.
- [15] Diana Popescu, Aurelian Zapciu, Catalin Amza, Florin Baci, Rodica Marinescu, (2018), FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review *Polymer Testing*, 69, 157–166.
- [16] Sito web Maker Gear, <https://www.makergear.com/products/simplify-3d-software>, [online], Settembre 2019.
- [17] A. Frache, G. Camino, Degradazione, stabilizzazione e ritardo alla fiamma di polimeri, *Testi AIM, Collana di Scienza dei Polimeri*, n°8 ISSN 2280-6261 Anno IV, n.8.
- [18] Sito web PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/18728>, [Online], Settembre 2019.
- [19] N. K. Jha, A. C. Misra & P. Bajaj (1984): Flame-Retardant Additives for Polypropylene, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 24:1, 69-116.
- [20] Jianjun Wang, Li Wang, Anguo Xiao, (2009), Recent Research Progress on the Flame-Retardant Mechanism of Halogen-Free Flame Retardant Polypropylene, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48:3, 297-302.
- [21] Changjiang Zhu, Mingshan He, Yu Liu, Jianguang Cui, Qilong Tai, Lei Song, Yuan Hu, (2018), Synthesis and application of a mono-component intumescent flame retardant for polypropylene *Polymer Degradation and Stability*, 151, 144-151.

- [22] Teija Tirri, Melanie Aubert, Humayun Aziz, Yury Brusentsev, Weronika Pawelec, Carl-Eric Wil, (2019), Sulfenamides in synergistic combination with halogen free flame retardants in polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 164, 75-89.
- [23] Hongzhen Wang, Hui Niu, Jin-Yong Dong, (2017), Inherently flame retardant polypropylene copolymer, *Polymer*, 126, 109-115.
- [24] Martin Spörk, Chethan Savandaiah, Florian Arbeiter, Stephan Schuschnigg, Clemens Holzer, (2107), Properties Of Glass Filled Polypropylene For Fused Filament Fabrication, SPE ANTEC Anaheim, 105-111.
- [25] B. Camino, G. Camino, (2019), The chemical kinetics of the polymer combustion allows for inherent fire retardant synergism, *Polymer Degradation and Stability*, 160, 142-147.
- [26] Sito web, <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/intumescence>, [online], Settembre 2019.
- [27] Sito web dell'azienda IMI FABI, <https://www.imifabi.com/>, [online], Settembre 2019.
- [28] Sito web Fleming PTC, <http://www.flemingptc.co.uk/our-services/dsc-tga/>, [online], Settembre 2019.
- [29] Sito web Research Gate, [https://www.researchgate.net/figure/TGA-analysis-thermograph-determined-residue-corresponding-to-Fe-weight-content-11\\_fig3\\_322913941](https://www.researchgate.net/figure/TGA-analysis-thermograph-determined-residue-corresponding-to-Fe-weight-content-11_fig3_322913941), [online], 2019.
- [30] ASTM D3801-19 Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position, Active Standard (Latest Version) Last Updated January 31, 2019, [https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html\\_annot.cgi?D3801+19](https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html_annot.cgi?D3801+19), [online], Settembre 2019.
- [31] Standard Test Method for Horizontal Burning Rate of Polymeric Materials Used in Occupant Compartments of Motor Vehicles, Active Standard (Latest Version) Last Updated May 1, 2017, [https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html\\_annot.cgi?D5132+17](https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html_annot.cgi?D5132+17), [online], Settembre 2019.
- [32] Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter, [https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html\\_annot.cgi?E1354+17](https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html_annot.cgi?E1354+17), [online], Settembre 2019
- [33] Sito web dell'azienda Roboze, <https://www.roboze.com/it/stampanti-3d/roboze-one.html>, [online], Settembre 2019.