

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

## **Lavorazione di bioplastiche per dettaglio attrezzatura sportiva**



**Relatori**

Prof. Alberto Frache

Prof.ssa Raffaella Sesana

**Candidata**

Federica Gramaglia

Dicembre 2019

*“This, I look back and I realize I have given my life over to this one feeling, a love obsession call it what you want, the simple dance of give-and-take with gravity, that feeling as a little kid, or the only thing that exists... I used to call it THE GLIDE.”*

Jeremy Jones

# Indice

<b>Introduzione</b>	1
<b>Capitolo 1</b>	
<b>Lo snowboard</b>	3
1.1. Struttura dello snowboard	4
1.2. Il Sidewall	8
1.2.1. I materiali	9
1.2.2. Il <i>layup</i>	10
1.2.3. Tecnologie non convenzionali	11
<b>Capitolo 2</b>	
<b>Additive Manufacturing</b>	17
2.1 Fused Deposition Modeling (FDM)	19
2.2 Materiali	23
2.2.1 ABS	28
2.2.2 PLA	30
2.2.3 Filamenti oggetto di studio	34
2.2.3.1 Performance ABS	35
2.2.3.2 Ecogenius PLA	35
2.2.3.3 Kyotoflex BioFlex	35
2.2.3.4 Shogun Heat Resistant PLA	36
2.2.3.5 Buzzed Beer-Filled PLA	36
2.2.3.6 Pro PLA	37
2.2.3.7 Entwined Hemp-Filled PLA	38
2.2.3.8 Wound Up Coffee-Filled PLA	38
2.2.3.9 PLA Verde	38
2.3 Roboze e Simplify3D	39
<b>Capitolo 3</b>	
<b>Metodi</b>	43
3.1 Caratterizzazione termica	43
3.1.1 Calorimetria a Scansione Differenziale	43
3.1.2 Analisi Termogravimetrica	44
3.1.3 Reometria	44
3.2 Caratterizzazione composizionale e morfologica	45
3.2.1 FTIR-ATR	46
3.2.2 Microscopia elettronica a scansione	46

3.3	Caratterizzazione meccanica	46
3.3.1	Durezza	46
3.3.2	Trazione statica	47
3.3.3	Flessione statica	49
3.3.4	Fatica a flessione	50
3.3.5	Impatto Izod	52
3.4	Assorbimento d'acqua	53
3.5	Rivestimento in cera d'api	54

## **Capitolo 4**

<b>Risultati e discussione dei dati sperimentali</b>	<b>57</b>	
4.1	Caratterizzazione termica	57
4.1.1	Calorimetria a scansione differenziale	57
4.1.2	Analisi Termogravimetrica	62
4.1.3	Reometria	71
4.2	Caratterizzazione composizionale e morfologica	76
4.2.1	FTIR-ATR	76
4.2.2	Microscopia elettronica a scansione	80
4.3	Caratterizzazione meccanica	87
4.3.1	Durezza	87
4.3.2	Trazione statica	89
4.3.3	Flessione statica	91
4.3.4	Fatica a flessione	94
4.3.5	Impatto Izod	98
4.4	Assorbimento d'acqua	99
4.5	Rivestimento in cera d'api	

100

## **Capitolo 5**

### **Prototipo di sidewall per tavola da snowboard freeride**

103

### **Conclusioni**

111

### **Bibliografia**

115

### **Ringraziamenti**

119

## Introduzione

L'idea e l'obiettivo di questa tesi sono nati contemporaneamente all'interno dell'attività del team studentesco RG.Polito Glide. L'obiettivo del Team è quello di progettare e realizzare tavole da *snowboard freeride*, che siano ecosostenibili dal punto di vista dei materiali utilizzati e dei processi produttivi, per poter unire la nostra passione per questo sport d'alta quota alla ricerca ingegneristica di soluzioni innovative.

Il problema legato alla sostenibilità degli snowboard e, più in generale, delle attrezzature sportive, è dato dalla necessità di avere elevate prestazioni che spesso sono collegate alla scelta di materiali con elevata carbon footprint<sup>1</sup> e che non prevedono un adeguato smaltimento a fine vita.

In questa tesi ci si è posti l'obiettivo di ripensare, in termini di materiali, processo e geometria, i *sidewall* di uno snowboard *freeride* andando a studiare le peculiarità di alcuni biopolimeri commerciali e correlando la loro formulazione e le loro caratteristiche chimico fisiche con il comportamento in opera, verificandone così la possibilità di impiego per questo componente per il quale non è ancora presente un'alternativa ecosostenibile.

Nel primo capitolo verranno descritte brevemente la storia e la filosofia dello snowboard, utili a inquadrare il contesto dello studio che si è condotto, capendo in che modo si è sviluppato questo sport da sempre contrapposto, ma fundamentalmente molto simile, allo sci. In particolare, ci si soffermerà sulla struttura a *sandwich* multistrato costituente le tavole da snowboard e si discuterà in modo più approfondito la funzione e la produzione dei *sidewall*, fornendo una panoramica sulle invenzioni che si sono susseguite negli anni nonostante non tutte abbiano trovato un posto stabile e duraturo nel mercato dello snowboard.

Successivamente sarà presentata una sezione relativa ai processi di *additive manufacturing*, in particolare alla tecnologia FDM, nella quale verranno descritti principi di funzionamento, parametri di processo influenzanti la qualità dei manufatti e caratteristiche e requisiti delle materie prime impiegabili in questo tipo di processo produttivo e saranno descritti i materiali oggetto di studio del presente lavoro di Tesi.

Il Capitolo 3 sarà incentrato sulla descrizione delle prove sperimentali eseguite presso i laboratori del Dipartimento di Scienza e Tecnologia Applicata (DISAT) e del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Aerospaziale (DIMEAS) del Politecnico di Torino (sedi di Torino e Alessandria), mentre il Capitolo 4 riporterà la discussione dei risultati ottenuti dalle prove di caratterizzazione termica, composizionale e reologica, condotte su 8 tipologie di fili per

---

<sup>1</sup> *Carbon footprint*: esprime in CO<sub>2</sub> equivalente il totale delle emissioni di gas ad effetto serra associate direttamente o indirettamente ad un prodotto, un'organizzazione o un servizio. [1]

stampa 3D, prodotti da TreeD Filaments, 3D-Fuel e Filoalfa. Inoltre, verranno presentati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione meccanica di provini realizzati tramite FDM con i materiali Shogun Heat Resistant PLA, Kyotoflex Bioflex, Entwined Hemp-Filled PLA e PLA Verde. Una sezione sarà dedicata allo studio di un particolare rivestimento a base di cera d'api volto a migliorare le prestazioni del PLA in presenza di acqua.

Infine, sarà presentato il progetto del prototipo di *sidewall* per una tavola da snowboard *freeride* realizzati tramite FDM e saranno esposte le conclusioni relative allo studio condotto in questo lavoro di tesi.

# Capitolo 1

## Lo snowboard

L'origine dello snowboard è legata fortemente al desiderio dei surfisti americani dei primi anni Sessanta di trovare un'alternativa invernale al loro sport. La prima testimonianza risale al 1963, quando l'ing. Sherman Popper unì 2 sci in legno compensato per far giocare i figli, i quali lo usarono di traverso come un surf; questo attrezzo venne chiamato *snurfer*, mostrato in Figura 1.1, che divenne l'antenato dello snowboard e fu commercializzato dalla Brunswick.



Figura 1.1: *Snurfer* commercializzato dalla Brunswick [2]

Per comprendere meglio in cosa consiste questo sport sono particolarmente adatte le parole introduttive del capitolo “La filosofia dello snowboard”, tratte dal libro di testo per l'insegnamento dello snowboard in Italia, edito dalla FIS, Federazione Italiana Sport Invernali.

“Gli *snowboarders*, inizialmente considerati poco naturali e strani solo perché si scostano da tutto ciò che è “frontale”, simmetrico, equilibrato e pertanto classico hanno aperto le frontiere a un mondo completamente nuovo, tutto da esplorare e da sperimentare. In questo mondo diverso si comincia ad avvertire la presenza di un aspetto emozionale, oltre che motorio e prestazionale” [3].

Da queste righe si può intuire come lo snowboard sia uno sport fatto di passione ed emozione in continua evoluzione. Sebbene, come verrà descritto in modo più dettagliato, dal punto di vista strutturale, non ci siano state radicali innovazioni rispetto ai primi snowboard, l'aspetto di ricerca e sperimentazione personale è quello che spinge un *rider* a voler provare e magari fabbricare personalmente un particolare modello al fine di poter soddisfare le proprie esigenze e sfidare ciò che è ritenuto convenzionale.

## 1.1 La struttura dello snowboard

Gli snowboard commerciali non differiscono in modo significativo dai primi prototipi commercializzati dall'azienda americana Burton all'inizio degli anni Ottanta. Jake Burton, infatti, ispirandosi alla tecnologia degli sci, realizzò una tavola da snowboard pensata come un multistrato formato da P-Tex, polietilene ad altissimo peso molecolare, un'anima in legno e lamine, con una geometria che ricordava molto le tavole da surf da onda, il tutto rinforzato da fibre di vetro e resina epossidica. Quindi le tavole da snowboard sono sostanzialmente strutture a *sandwich* multistrato composto da materiali di diversa natura.

La sezione di uno snowboard, in Figura 1.2, mostra come le tavole odierne siano costituite da un'anima in legno (*core*), racchiusa da un composito rinforzante in fibra di vetro, una base, solitamente in UHMWPE<sup>2</sup> e un rivestimento superficiale, anch'esso in materiale polimerico, che viene personalizzato con grafiche e scritte. Lateralmente alla soletta di base vengono inserite le lamine in acciaio ed eventualmente uno strato vibro-assorbente tra queste ultime e il composito in fibra di vetro. Il core è protetto lateralmente da fianchetti detti *sidewall* in ABS.

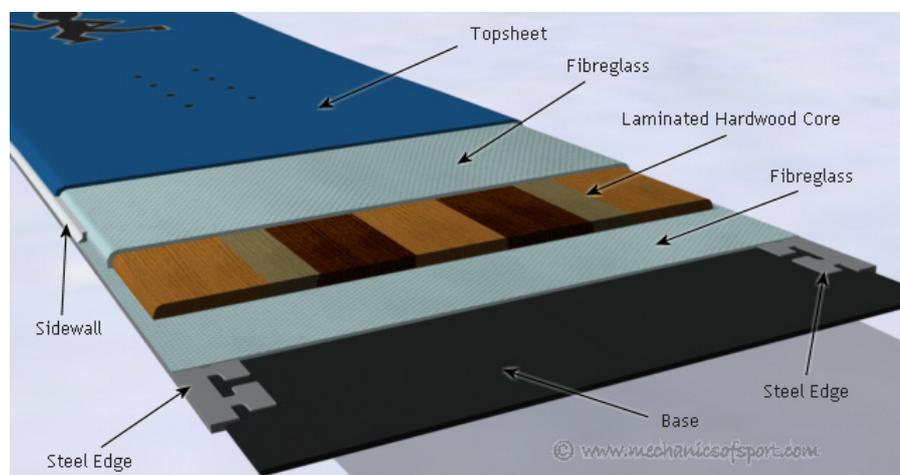


Figura 1.2: struttura *sandwich* multistrato [4]

Oggi stiamo assistendo a un ritorno di materiali più naturali e profili più semplici, detti *old school*, che ricordano molto gli *snurfer*. Queste forme sono caratterizzate da una larghezza maggiore sulla punta (*nose*) e una minore sulla coda (*tail*). Gli attacchi vengono disposti in posizione arretrata rispetto al baricentro dello snowboard, per permettere al *rider* di esercitare una pressione maggiore sul retro della tavola mantenendo una posizione delle gambe più comoda e sovraccaricando meno le ginocchia durante il galleggiamento in neve fresca.

Questa apparente regressione si presenta quasi come una moda, quella del *vintage* che piace, sempre di più, anche agli sportivi. Le prestazioni, tuttavia, non devono essere pregiudicate

---

<sup>2</sup> UHMWPE: *ultra-high-molecular weight polyethylene* (polietilene ad altissimo peso molecolare) anche conosciuto come *high-modulus polyethylene*, il quale contiene più di 100.000 unità ripetitive.

ma, ove possibile, migliorate. In particolare, gli obiettivi che si perseguono sono la costante riduzione della massa, per garantire manovrabilità e agilità di movimento, e il miglioramento del comfort di sciata dato, in gran parte, dallo smorzamento delle vibrazioni che aumentano notevolmente con la velocità, durante la conduzione di una curva, trasferendosi sulle articolazioni del *rider* e provocando instabilità.

Le performance di uno snowboard sono diverse anche a seconda del tipo di sciata che si intende fare; infatti si possono raggruppare quasi tutte le tavole da snowboard in tre maggiori stili: il *freestyle*, che si basa sull'esecuzione di evoluzioni (*tricks*) in pista e in *park*, il *freeride*, o *all-mountain* che predilige la sciata lungo pendii non battuti, e il versatile, una via di mezzo tra i primi due. Queste categorie differiscono principalmente per la rigidità richiesta alle tavole, le quali risultano essere più rigide, in flessione e torsione, per il *freeride* e più flessibili e agili per il *freestyle*. Quindi i produttori di snowboard utilizzano diversi materiali e geometrie per variare la flessibilità, lo smorzamento, il peso e il costo dei prodotti al fine di soddisfare la crescente domanda degli *snowboarders*.

Attualmente le aziende producono gli snowboard e poi ne valutano le proprietà meccaniche sia con prove di flessione e torsione in laboratorio ma soprattutto con test pratici sul campo che però forniscono valutazioni puramente qualitative. Per cercare di migliorare questo tipo di progettazione, lunga e dispendiosa, alcuni studi ingegneristici sono stati condotti negli ultimi anni.

Brennan [5] ha creato un modello per la rigidità a flessione e a torsione basandosi sulle proprietà dei materiali impiegati, elencate nella Tabella 1.1, sulla geometria e sul processo di *lay-up*.

**Tabella 1.1:** proprietà di alcuni materiali utilizzati nella costruzione degli snowboard [5]

	Legno	ABS	Polietilene
Modulo di Young $E$ [GPa]	14	1.7	1.5
Modulo di taglio $G$ [GPa]	5.5	0.6	0.5
Coefficiente di Poisson $\nu$	0.26	0.49	0.47
Densità $\rho$ [Kg/m <sup>3</sup> ]	500	1050	940

I risultati di questo studio mostrano le differenze tra due snowboard della K2<sup>3</sup> e sono utili per stimare la rigidità risultante dalla combinazione di tutti i materiali e delle dimensioni

<sup>3</sup> K2: azienda americana di Seattle fondata da Bill Kirschner nel 1962 produttrice di sci e snowboard. Gli snowboard K2 continuano ad essere nella classifica *Good Wood Rating* dello *Snowboard Magazine*. [6]

ma non offrono spunti per correlare l'influenza di ogni strato e del tipo di costruzione, *cap* o *sandwich* con diversa orientazione delle fibre, per esempio, sulla rigidità e resistenza generale.

Grewal [7] analizza le caratteristiche meccaniche di sette snowboard che differiscono per il materiale di *core*: schiuma, legno e composito; viene evidenziato come la rigidità e la resistenza siano funzione dello spessore del cosiddetto *core wrap*, l'involucro di fibre e resina che si trova sopra e sotto al *core*. L'energia a frattura della tavola, invece, mostra una correlazione con il metodo di assemblaggio dello snowboard e con il materiale del *core*, che rimane il principale elemento strutturale della tavola. Questi risultati permettono di concludere che le anime in legno risultano essere le migliori per conferire una rigidità dell'ordine dei 200 N/mm<sup>2</sup> e una resistenza di 7000 N/mm<sup>2</sup>.

Lo Snowboard Research Group dell'università di Melbourne RMIT [8] ha intrapreso una ricerca per caratterizzare completamente il *riding feel*, tradotto letteralmente, la sensazione di sciata, per gli snowboard *freeride* e *freestyle* correlando valutazioni soggettive, con punteggi da 1 a 10, elencate nella Tabella 1.2, a dati di laboratorio e prove sul campo per determinare i parametri che possono essere ottimizzati al fine di ottenere il desiderato *riding feel*, infine, tradurli in un *design* del *camber*<sup>4</sup> e del profilo di flessione che, altri studi, hanno dimostrato essere cruciali nella risposta e nella percezione dello snowboard ai piedi.

---

<sup>4</sup> *Camber*: è il raggio di curvatura del profilo dello snowboard sul piano X-Z. Il *free bottom camber* è la distanza misurata tra la superficie inferiore dello snowboard e il piano su cui giace scarico, misurata nella sua massima altezza tra i punti di contatto. [9]

**Tabella 1.2:** parametri soggettivi per la determinazione del *riding feel*[8]

Parametro soggettivo	Definizione
Stabilità ( <i>Stability</i> )	Quanto si sente stabile sulla tavola il <i>rider</i>
Manovrabilità ( <i>Manoeuvrability</i> )	Quanto facilmente la tavola risponde agli input del <i>rider</i>
Accuratezza ( <i>accuracy</i> )	La precisione di movimento della tavola conseguente all'input del <i>rider</i>
Presa di lamina ( <i>edge grip</i> )	Il livello di presa che mostra nelle curve
Risposta ( <i>feedback</i> )	Lo stress percepito dal corpo del <i>rider</i> che include la vibrazione
Permissività ( <i>forgiveness</i> )	La tolleranza della tavola agli errori del <i>rider</i>
Velocità ( <i>speed</i> )	La velocità di galleggiamento confrontata con altre tavole della medesima lunghezza
Brio ( <i>liveliness</i> )	Il livello di <i>'pop'</i> o di effetto molla quando si esegue un salto
Fluidità di transizione ( <i>transition smoothness</i> )	Facilità di passaggio da una lamina all'altra

In base ai parametri soggettivi, una tavola da *freeride*, come quella che il team RG.Polito Glide ha progettato, deve presentare le seguenti valutazioni:

- Stabilità: 9.0
- Manovrabilità: 8.0
- Accuratezza: 8.9
- Presa di lamina: 9.5
- Risposta: 4.4
- Permissività: 5.4
- Velocità: 8.5
- Brio: 6.7
- Fluidità di transizione: 8.8

Questi valori risultano superiori a quelli richiesti a uno snowboard da *freestyle*, tranne che per la risposta, la permissività e il brio, caratteristiche peculiari della buona riuscita dei *tricks* sulle strutture in legno, o metalliche, degli *snowparks*.

Il profilo di rigidezza delle tavole da snowboard, sottoposte a prova di flessione, secondo la normativa ISO 5902, è mostrato in Figura 1.3. Per determinare la rigidezza flessionale si sono assimilati gli snowboard a dei pannelli sottili e la si è calcolata come:

$$EI = \frac{M_y}{k_y} [Nm^2] \quad (1.1)$$

dove  $M_y$  è il momento applicato e  $k_y$  la curvatura della tavola.

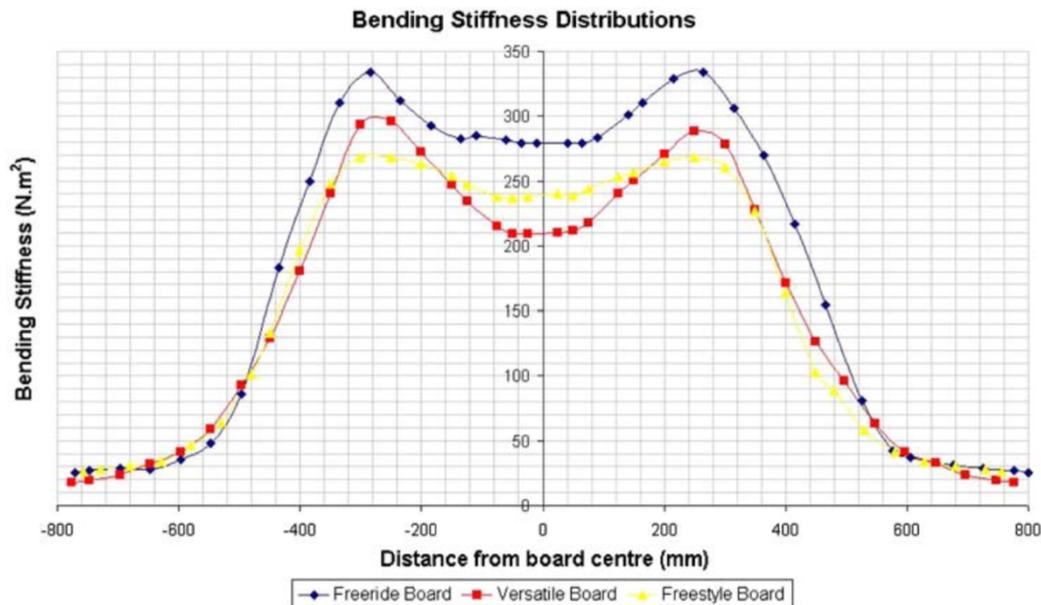


Figura 1. 3: profilo di rigidezza flessionale lungo l'asse longitudinale delle tavole da snowboard sottoposte a prova di flessione [8].

Il profilo di rigidezza a flessione risulta essere molto simile tra le tavole investigate nonostante i valori ottenuti differiscano tra di loro. Questo è dovuto al fatto che la zona dello snowboard maggiormente sollecitata a flessione e, analogamente, a torsione è quella centrale e la calibrazione di questi valori è ottenibile con differenti spessori e diverso impilamento dei vari strati che compongono il *sandwich*. Per cui nella parte centrale, tra i punti di appoggio, lo snowboard mostra uno spessore maggiore rispetto a quello di punta e coda, dove gli sforzi sono inferiori.

## 1.2 Il sidewall

Il *sidewall* svolge la funzione di protezione del *core* dagli urti laterali e dalle incisioni provocate da piccole pietre o rametti, i quali possono venire in contatto con lo snowboard durante la sciata e che comportano danni alla struttura e, quindi, alle funzionalità della tavola. I fianchetti, posti lateralmente al *core*, contribuiscono anche a trasmettere la forza esercitata dal *riders* alle lamine ed eventualmente ad attenuare le vibrazioni provenienti dal

terreno. Per questi motivi vengono realizzati con polimeri in grado di garantire leggerezza, rigidità ma anche una buona resistenza agli urti.

Come introdotto in precedenza, i *sidewall*, uno per ogni lato dello snowboard, aiutano nella trasmissione della pressione dal piede del *riders* alla neve ma, in particolare, evitano lo schiacciamento reciproco tra i vari strati dello sci o della tavola, quando essi sono soggetti a stress. Durante la sciata e, soprattutto in fase di curva, il *riders* genera un impulso di forza che tende a premere lo sci, o lo snowboard, tra i suoi piedi e la neve; questa compressione si traduce in una perdita di tempo di reazione e di energia e, quindi, in un rendimento minore.

### 1.2.1 I materiali

Il materiale comunemente utilizzato per realizzare i *sidewall* è l'ABS (Acrilonitrile Butadiene Stirene) la cui formula strutturale è mostrata in Figura 1.4. Esso ha il vantaggio di unire la resistenza e la rigidità del copolimero amorfo stirene-acrilonitrile ( $\approx 80\%$ ), allo stato vetroso

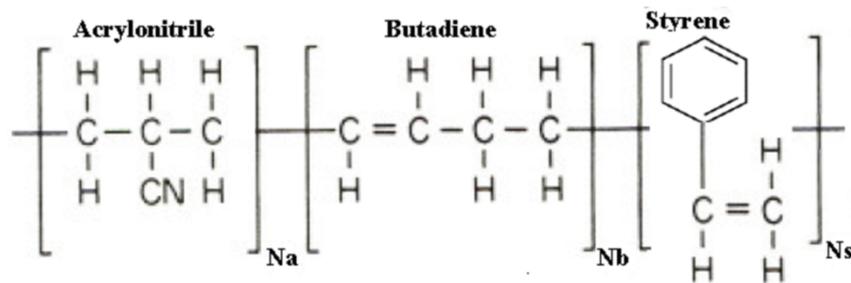


Figura 1.4: formula strutturale dell'ABS [10]

a temperatura ambiente, con l'elasticità del polimero amorfo polibutadiene ( $\approx 20\%$ ) che però si trova allo stato gommoso a temperatura ambiente. Questo materiale, quindi, garantisce rigidità e tenacità anche alle basse temperature con elevata resistenza alle scalfitture e all'urto ma, allo stesso tempo, è sufficientemente flessibile per seguire il profilo dello snowboard.

Una delle aziende che produce i *sidewall* è l'austriaca Isosport, specializzata nella produzione di compositi polimerici per l'industria dello sci e dello snowboard. Essi producono questo componente in diversi materiali: polimeri termoplastici e resine termoindurenti. I primi, in ABS modificato, le cui specifiche tecniche sono riportate nella Tabella 1.3, possono essere applicati in modo universale e offrono un'eccellente capacità di connessione ed elevata resistenza all'impatto a basse temperature.

Tabella 1.1: proprietà dei *sidewall* in ABS Isodur [11]

Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	Durezza shore D	Vicat VST [°C]	Notched impact strength +23°C [kJ/m <sup>2</sup> ]	Notched impact strength -25°C [kJ/m <sup>2</sup> ]	Water absorption [%]
1,02	67	103	28	24	0,9

Il secondo tipo è realizzato impregnando carta a elevata resistenza con resine fenoliche e melamminiche e poi formato per *compression-moulding*. Si ottengono così fogli molto resistenti, durevoli e flessibili che assicurano performance di alto livello grazie all'elevata rigidità e il facile impiego nell'assemblaggio, soprattutto degli sci, per i quali spesso si usano temperature di processo intono ai 130°C.

Nella costruzione degli snowboard comunemente vengono impiegati *sidewall* in materiale termoplastico estrusi e sabbiati lateralmente per aumentarne la capacità di incollaggio. Possono poi essere inseriti strati vibroassorbenti o inserti in altri materiali per incrementarne la risposta ed essendo particolari a vista vengono prodotti in varie colorazioni, come riportato in Figura 1.5, per offrire una maggiore personalizzazione dell'estetica.



Figura 1.5: *sidewall* Isodur [11]

### 1.2.2 Il *layup*

Negli snowboard tradizionali il *core* di legno è realizzato incollando longitudinalmente diversi assi in legno che poi vengono ridotti in spessore tramite fresatura a controllo numerico. Quattro pezzi separati in ABS vengono incollati, pinzati o cuciti intorno al *nose*, al *tail* e ai *sides* dello snowboard.

Esistono diverse metodologie di assemblaggio infatti molte aziende inseriscono un materiale diverso, anche solo in spessore e forma, per esempio UHMWPE, in corrispondenza della punta e della coda dello snowboard per alleggerire la struttura e per rendere più facile il

taglio dei *sidewall* che vengono commercializzati sotto forma di barre a sezione quadrata o rettangolare e, quindi, più complicati da sagomare secondo la forma della tavola.

Esistono tre tipologie di costruzione dei fianchetti che differiscono per la finitura laterale dei vari strati e sono illustrati in Figura 1.6.



Figura 1.6: possibili tipologie di layup del profilo laterale dello snowboard [4]

La Figura 1.6 a) mostra la costruzione a *sandwich* nella quale ogni *layer* dello snowboard è posizionato in orizzontale e il *sidewall* è posto a lato per proteggere il *core*, come già detto. Questo *design* è indicato per il *freeride* dato che trasmette bene la pressione sulle lamine.

La Figura 1.6 b) illustra la tipologia *cap*, più simile a quella utilizzata negli sci, nella quale lo strato di fibre di vetro e il *top sheet* sono ripiegati verso il basso, sopra al *core*, per sigillare le lamine. Questo *design* rende la tavola poco più leggera e dona una risposta più scattante, tuttavia non è più utilizzata così spesso nella costruzione degli snowboard.

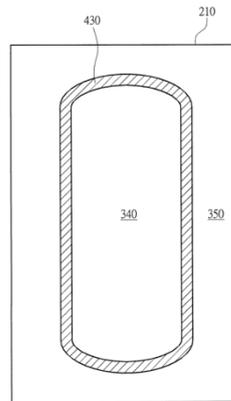
L'ultima tipologia, Figura 1.6 c), è un ibrido delle prime due, dove lo strato di fibre di vetro è ripiegato lungo il *core* e il *top sheet* è solo parzialmente incurvato per unirsi ad un *sidewall*. Questa costruzione offre una buona trasmissione della pressione alle lamine ed è ragionevolmente leggera e scattante; si trova normalmente negli snowboard di alto livello.

Spesso si possono trovare costruzioni *hybrid-cap*, con *sidewall* in ABS lungo la parte centrale della tavola che diventano progressivamente *cap* alle estremità.

### 1.2.3 Tecnologie non convenzionali

Esistono vari brevetti che illustrano metodi di costruzione di sci e tavole da snowboard con tecnologie diverse anche per i *sidewall*. Secondo la Ronghell [12] le costruzioni descritte nella sezione precedente hanno i loro pro e, ovviamente, anche i loro contro. Gli svantaggi di una costruzione con *sidewall* in ABS, per esempio, sono l'essere soggetta a maggior danneggiamento per effetto delle lamine, le quali possono scavare il materiale se si incrociano gli sci, inoltre mostra delle criticità in quanto si hanno componenti separati intorno al *core* ed è più facile che si formino cricche tra l'anima in legno e il *sidewall*, o tra il *sidewall* e gli strati sopra e sottostanti uniti da adesivi o resina. Questa tecnica risulta, tuttavia, semplice e molto duratura perché più resistente agli impatti rispetto alla *cap construction*.

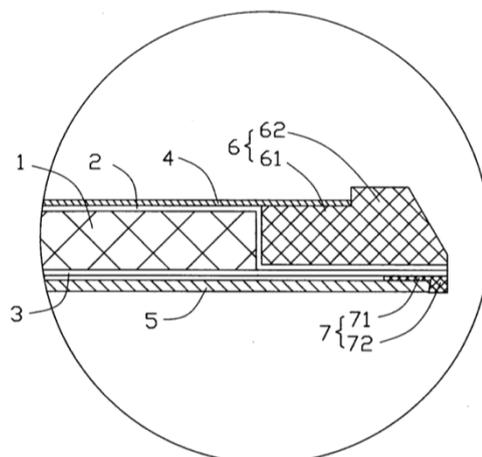
Il Brevetto della Ronghell Technology di Shenzhen prevede un metodo alternativo di assemblaggio che mira all'ottenimento di un *sidewall* perimetrale. Viene tracciato un solco, attorno alla sagoma del *core* (elemento 340 in Figura 1.7), nel quale è versata una soluzione polimerica termoindurente. Questa, una volta indurita, formerà un bordo (elemento 430 in Figura 1.7). La resina in eccesso, tra il perimetro esterno del *core* e quello del solco, viene rimossa avendo cura di non strappare il calco polimerico, così da formare un *sidewall* che circondi completamente il *core*.



**Figura 1.7:** illustrazione del metodo per la realizzazione di un *sidewall* perimetrale [12]

La Sbf Systems Technology ha brevettato una tecnologia che prevede un *sidewall* tridimensionale [13]. In questa invenzione viene presentato uno snowboard costituito da un *core*, uno strato superiore e uno inferiore di fibre di vetro, adese al *core*, un *top* e una base in materiale polimerico, un *sidewall* in ABS che ricopre il perimetro del *core*, le lamine, e una gomma sigillante.

Il suddetto *sidewall* comprende una parte interna (elemento 61 in Figura 1.8) e una esterna (elemento 62 in Figura 1.8) più alta della prima; lo strato di fibre di vetro superiore (elemento 2 in Figura 1.8) è ripiegato verso il basso e aderisce alla parte sinistra e destra del *core*



**Figura 1.8:** vista in sezione trasversale del *sidewall* tridimensionale [13]

(elemento 1 in Figura 1.8) e alla parte interna del *sidewall* e, poi, è ancora ripiegato verso l'esterno e aderisce alla parte inferiore del *sidewall* sovrastando lo strato inferiore di fibre di vetro (elemento 3 in Figura 1.8). Il *top sheet* della tavola (elemento 4 in Figura 1.8) è incollato sulla parte superiore interna del *sidewall* e confinato contro la parte interna di altezza maggiore dello stesso; questo brevetto ha lo scopo di dare una soluzione per prevenire la delaminazione e la rottura di ogni *layer* nel caso in cui lo snowboard venga urtato. L'azienda K2, citata precedentemente, nel 2000 ha proposto il *layup* di uno snowboard con *sidewall* parziale [14]. La realizzazione della tavola e l'impilamento dei vari strati non subiscono cambiamenti rispetto a quelli già descritti. Il perimetro laterale del *core* è protetto da un *sidewall*, formato da un materiale polimerico durevole e sostanzialmente rigido e resiliente che circonda l'anima in legno, tra il *top sheet* e la base. Questa struttura convenzionale *full sidewall* ha un fianchetto visibile lungo tutto il perimetro della tavola. I suddetti tipi di tavole hanno buone performance e una sensazione di sciata solida quando si lavora sulle lamine ma ne aumentano il peso in modo significativo. In questa invenzione, illustrata nella Figura 1.9, non sono presenti *sidewall* in corrispondenza di punta e coda; al contempo non c'è una separazione netta tra il punto in cui il *sidewall* termina, zona 42 in Figura 1.9, e la punta, in cui diventa a costruzione *cap*. Si ha, infatti, una zona di transizione, punto 26 in Figura 1.9, nel quale il *sidewall* si assottiglia e le fibre e il *top sheet* si ripiegano verso il basso per arrivare al punto di contatto tra il *top* e il *bottom* (zona 46 in Figura 1.9). Questa configurazione permette di ottenere uno snowboard ibrido che coniuga il *riding feel* stabile e resistente e la massima dissipazione della forza, data da un *sidewall* completamente esposto

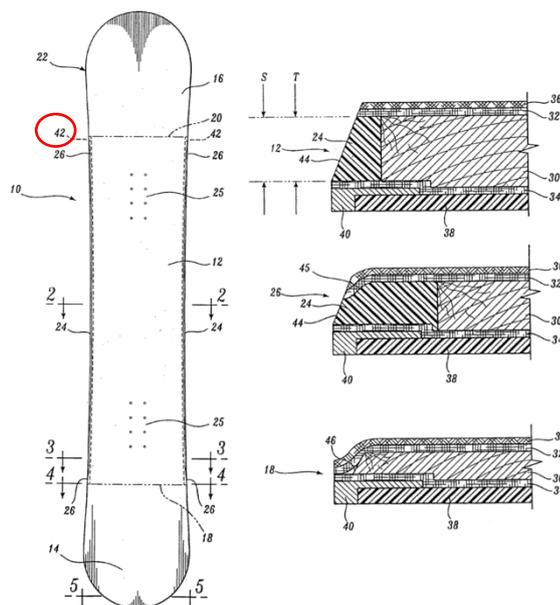
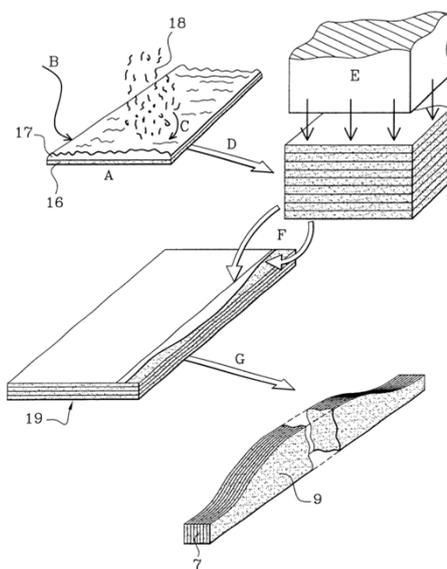


Figura 1.9: vista superiore e sezioni trasversali dello snowboard K2 [14]

longitudinalmente, nella parte centrale della tavola, alla costruzione più aerodinamica e affusolata che favorisce un *carving*<sup>5</sup> più marcato e profondo su *tip* e *tale*.

Nel 2006 la Rossignol, altra azienda *leader* nella produzione di sci e snowboard, ha brevettato una particolare tecnologia [15] che consiste nell'aggiunta di *flakes* metallici durante la formatura del *sidewall* in materiale termoplastico o termoindurente. In Figura 1.10 è mostrato uno dei processi tecnologici di realizzazione.



**Figura 1.10:** passaggi tecnologici di realizzazione dei *sidewall* con *flakes* metallici [15]

Per formare la lastra, da cui verranno profilati i *sidewall*, si deposita un foglio di carta (elemento 16 in Figura 1.10) e lo si copre con un sottile strato di resina termoindurente allo stato liquido (elemento 17 in Figura 1.10), si cosparge questo film con i *flakes* metallici e poi si ripete questa operazione numerose volte, fino ad ottenere un multistrato che viene compresso per indurre la polimerizzazione della resina. Si profila infine il *sidewall* della dimensione desiderata nell'ultimo passaggio (elemento G in Figura 1.10).

Un altro metodo proposto in questa invenzione è quello di aggiungere le particelle metalliche direttamente nei pellet di polimero termoplastico, come l'ABS, per poi estruderlo producendo la lastra da cui verranno profilati i *sidewall*.

L'aggiunta di *flakes* metallici in titanio, zirconio, o lega di alluminio, delle dimensioni comprese tra i 5 e i 100  $\mu\text{m}$ , impartisce ai *sidewall* e quindi alla tavola, un aumento del modulo di Young del composito e, quindi, della rigidità della tavola e un miglioramento della resistenza a rottura. Un valore aggiunto è quello estetico, dato dal fatto che, affilando

---

<sup>5</sup> *Carving*, tradotto "carvare", ma letteralmente vuol dire intagliare e, infatti, è una tipologia di curva che si può realizzare con lo snowboard e con il *longboard*, nella quale il *rider* è molto piegato in avanti o indietro andando quasi a sdraiarsi sul pendio, poiché ha il peso spostato completamente sulla lamina della tavola che intaglia nettamente la neve.

le lamine dello sci o dello snowboard, anche i *sidewall* vengono leggermente abrasi portando alla luce i *flakes* che donano una particolare lucentezza alla struttura, visibile dall'esterno.

In letteratura sono presenti invenzioni che non riguardano direttamente il mondo dello snowboard ma quello del più anziano sci, tuttavia, possono rivelarsi molto interessanti come idee per una possibile applicazione anche nello snowboard. Ne è un esempio la tecnologia brevettata dalla Olin Corporation [16] nella quale viene presentato uno sci con capacità di smorzamento delle vibrazioni migliorata e, quindi, con una riduzione dell'instabilità in curva, data dalla presenza di *sidewall* elastomerici.

In Figura 1.11 è visibile una sezione, in prospettiva, che mostra il particolare design del *sidewall* elastomerico (elemento 11 in Figura 1.11), il quale percorre lo sci longitudinalmente nella parte centrale tra i punti di appoggio e si congiunge, tramite uno spigolo a sbalzo, ad un *sidewall* tradizionale in ABS, in corrispondenza della *shovel length*, cioè la proiezione della distanza tra punta/coda dello snowboard e il punto di contatto anteriore/posteriore.

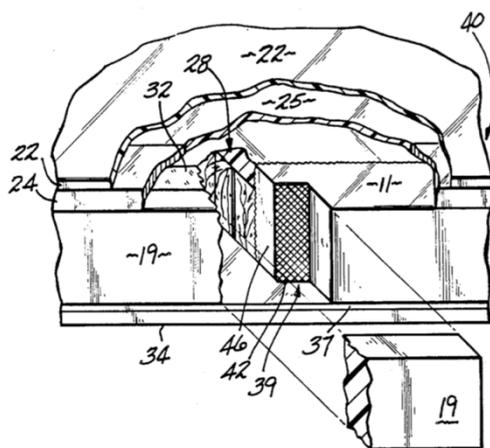


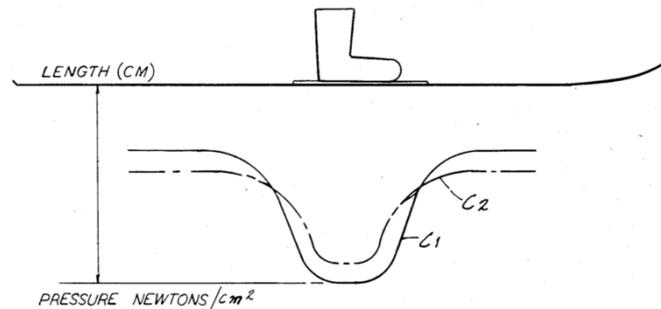
Figura 1.11: vista in prospettiva di una sezione dello sci con *sidewall* elastomerico [16]

Questa configurazione permette di ottenere, come accennato precedentemente, uno sci che possa smorzare maggiormente le vibrazioni e i piccoli "saltelli" improvvisi dello stesso, causati da discontinuità del terreno innevato e dalle elevate velocità. Come è evidenziato dalla curva  $C_2$  in Figura 1.12, la presenza del *sidewall* elastomerico permette una riduzione della pressione sullo sci nel suo baricentro con una distribuzione più omogenea delle suddette pressioni verso le estremità.

Nel 2013 la Head, azienda inglese produttrice di attrezzatura sportiva tra cui racchette da tennis, abbigliamento, sci e snowboard [17], si è aggiudicata il primo posto nella categoria *Materials & Construction* dell'ISPO award<sup>6</sup> per aver presentato una tecnologia innovativa riguardante i *sidewall* degli snowboard che permettesse di ottenere una distribuzione delle

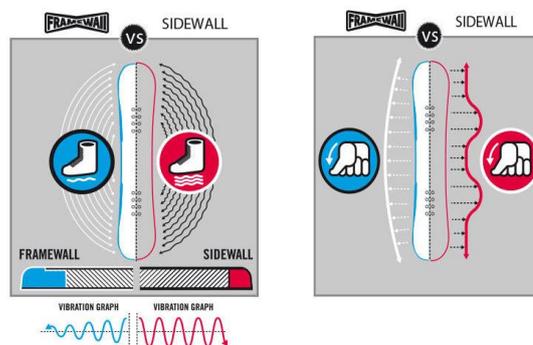
<sup>6</sup> ISPO award: è un premio che viene assegnato per diverse categorie alla fiera internazionale ISPO che si svolge a Monaco di Baviera e celebra tutti gli sport *outdoor*.

pressioni più uniforme sulla lamina, a contatto con la neve, in fase di curva e una riduzione delle vibrazioni ad alta velocità. Questa prende il nome di *Framework*.



**Figura 1.13:** distribuzione delle pressioni in corrispondenza degli attacchi con *sidewall* tradizionale, C<sub>1</sub>, e con *sidewall* elastomerico C<sub>2</sub>[16]

Nella Figura 1.13 si vede un confronto tra l'utilizzo di un *sidewall* normale e un *Framework*, la cui particolarità è quella di percorrere l'intero perimetro dello snowboard, con una parziale sovrapposizione del *core* sullo stesso.



**Figura 1.12:** effetto della tecnologia *Framework* sulla distribuzione delle vibrazioni e delle pressioni [17]

Nel 2018 un'altra azienda famosa in tutto il mondo per la produzione di snowboard, la CAPiTA, si è aggiudicata l'ISPO *Award* [18] presentando un nuovo metodo di produzione dei *sidewall*, in collaborazione con CIME, specializzati in stampa 3D. Questa tecnologia permette di realizzare un unico *sidewall* in ABS e stampato 3D che corrisponda a qualsiasi forma del *core*, rendendo la produzione delle tavole da snowboard, come la serie *Spring Break*, completamente personalizzabile, riducendo gli scarti di materiale plastico e accelerandone la produzione.

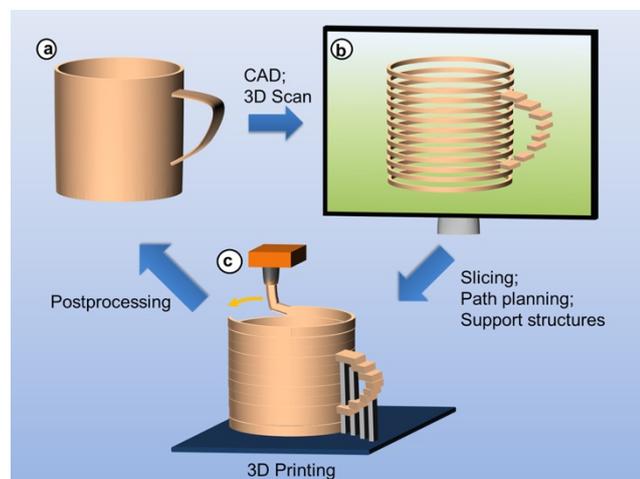
## Capitolo 2

### Additive Manufacturing

Col termine Manifattura Additiva, *Additive Manufacturing* (AM), si fa riferimento a tutte le tecnologie di formatura che differiscono dai tradizionali processi produttivi, quali ad esempio la deformazione plastica, la colata e le operazioni sottrattive. Rispetto ai processi produttivi elencati, la manifattura additiva prevede che l'oggetto 3D sia formato per aggiunta di uno strato di materiale alla volta. Da questa definizione deriva il termine più comunemente usato: *3D printing* o stampa 3D [20].

L'*additive manufacturing*, oltre a essere ancora ampiamente impiegato nell'ambito della prototipazione rapida, si sta inserendo anche nei settori produttivi di larga scala, grazie ai numerosi benefici che ne derivano. Questa tecnologia risponde alla richiesta continua di riduzione di costi, tempi e scarti di produzione; infatti permette di produrre componenti altamente personalizzati passando direttamente dalla fase di modellazione computazionale al pezzo finito, evitando numerosi e onerosi passaggi di progettazione e assemblaggio di impianti per le tradizionali tecnologie di formatura, riducendo anche la necessità di manodopera. Tali caratteristiche, quindi, rendono la manifattura additiva vantaggiosa per la produzione di componenti speciali, altamente personalizzati e in piccola serie, mentre le tecnologie tradizionali continuano ad essere insostituibili e non confrontabili per la produzione su larga scala.

Il generico processo di *additive manufacturing*, mostrato in Figura 2.1, comune a tutte le tecnologie appartenenti a tale categoria, consiste essenzialmente nella produzione di un modello CAD (*Computer Aided Design*), nella suddivisione in strati del modello stesso



**Figura 2.1:** generico processo di *additive manufacturing*: a) CAD; b) *slicing*; c) messa in forma [20].

(*slicing*), nella traduzione del modello in linguaggio macchina e nel successivo processo di messa in forma vero e proprio [21]. A seconda della specifica tecnologia considerata, i vari passaggi presentano peculiarità differenti.

Si è deciso di utilizzare, per la realizzazione dei *sidewall* dello snowboard, una tecnica di manifattura additiva poiché presenta numerosi vantaggi, come già introdotto, soprattutto in fase di progettazione. Nel contesto di un Team Studentesco, ove sono molte le difficoltà progettuali da affrontare e studiare, una riduzione del tempo di messa in forma, inteso come la velocità con la quale è possibile passare dal progetto, modello CAD, al prodotto finito, è di fondamentale importanza per poter valutare in tempi brevi l'effettiva applicabilità di un'idea. Le particolari geometrie degli snowboard (*shape*), inoltre, possono variare continuamente, in base alle necessità e all'estetica del progetto, rendendo necessario un incessante aggiornamento dei componenti legati a esse, come i *sidewall*.

Oltre alla rapidità di messa in forma, un ampio spettro di materiali è utilizzabile andando a modificare esclusivamente alcuni parametri della macchina; questo è un valore aggiunto ai gradi di libertà del progetto. Infine, l'assenza di grandi quantità di scarti di produzione porta a una riduzione dello spreco e del materiale che non sempre è possibile riciclare.

Ad oggi sono disponibili numerose tecnologie di AM e ne esistono varie classificazioni. Per quanto riguarda i materiali polimerici, oggetto di questo studio, possono essere utilizzati in forma liquida, solida particellare, allo stato fuso e in fogli solidi.

Di seguito verranno introdotte le tecnologie basate sull'estrusione e sarà rivolta particolare attenzione alla FDM (Fused Deposition Modeling), la quale impiega il materiale allo stato fuso o semi-solido.

In un processo di estrusione, il materiale, contenuto in un serbatoio, è forzato a uscire attraverso un ugello quando una differenza di pressione è applicata. Se quest'ultima rimane costante, allora il materiale estruso, detto *road*, sarà caratterizzato da portata e diametro costante. Il diametro, a sua volta, rimarrà costante se il percorso dell'ugello lungo la superficie di stampa manterrà una velocità costante pari alla portata [22].

Il materiale estruso deve presentarsi allo stato semi-solido, quando fuoriesce dalla testina di stampa, e solidificare completamente mantenendo la sua forma e saldandosi, contemporaneamente, allo strato sottostante già estruso.

Il metodo più utilizzato per monitorare il processo di estrusione prevede il controllo della temperatura. Il materiale è fuso in una camera per poter fluire attraverso l'ugello e legarsi al *bead* adiacente prima di solidificare. Quindi, rispetto ai tradizionali processi di estrusione, la differenza riguarda la posizione e il movimento dell'estrusore, infatti la testina è montata verticalmente e il movimento è consentito almeno in due direzioni [21].

Ci sono alcuni passaggi chiave comuni a tutti i sistemi di stampa basati sull'estrusione [22]:

- Caricamento del materiale

- Plastificazione
- Applicazione di una pressione per spingere il materiale attraverso l'ugello
- Estrusione
- *Plotting*, seguendo un percorso ben definito
- Connessione del materiale a quello estruso precedentemente per formare una struttura solida
- Inclusione di supporti per forme geometriche complesse

## 2.1 Fused Deposition Modeling FDM

La tecnologia FDM è sicuramente, la più famosa tra le cosiddette *extrusion-based* AM. Basata sull'estrusione del materiale, principalmente polimeri termoplastici, allo stato fuso o semifuso attraverso un ugello all'interno della testina di stampa, fu brevettata nel 1989 da Scott Crump, fondatore dell'azienda statunitense Stratasys<sup>7</sup> [22]. L'oggetto si compone uno strato alla volta e il piatto di stampa si abbassa di conseguenza, per permettere la deposizione del *layer* successivo.

Una rappresentazione della tecnologia FDM è riportata in Figura 2.2, dove è evidenziata la testina di estrusione, riscaldata attraverso delle resistenze, per liquefare il polimero, il quale è alimentato al sistema in forma di filo di diametro pari a 1,75 mm, o 3,0 mm, solitamente. Esso è condotto all'interno della camera da una ruota motrice ed è proprio questa spinta che genera la pressione di estrusione per far fuoriuscire il materiale dall'ugello. In alcuni casi è presente un secondo estrusore, il quale può essere impiegato per generare supporti in materiale diverso, per la realizzazione di multistrati e per esigenze estetiche.

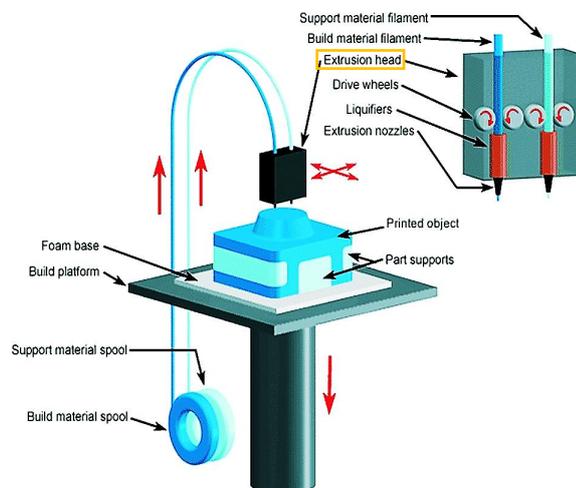


Figura 2.2: Schema delle parti costituenti la tecnologia FDM, [23] modificata.

<sup>7</sup>FDM è un marchio Stratasys, anche l'equivalente termine *Fused Filament Fabrication* (FFF) è comunemente impiegato.

I punti di forza della FDM sono la tipologia di materiali utilizzabili e le proprietà meccaniche degli oggetti finiti che risultano essere tra le migliori ottenibili con processi di manifattura additiva di polimeri [21].

Lo svantaggio maggiore, invece, risiede nella velocità di formatura, in quanto la presenza di inerzia nella testina di stampa si traduce in una diminuzione delle velocità rispetto ad altri sistemi.

La produzione, come per tutti i processi AM comincia con la modellazione 3D del componente, file CAD, la sua successiva conversione in formato STL (*Standard Triangulation Language*), necessaria al fine di ottenere una superficie esterna dell'oggetto approssimata da una rete di triangoli, per eliminare errori di disegno e geometrie di costruzione; per far sì che il disegno sia leggibile dalla macchina è necessario generare un codice SML (*Service Modeling Language*), che prevede la suddivisione in strati (*slicing*) del modello. Infine, si procede alla stampa dell'oggetto vero e proprio.

Per ogni filamento impiegato si deve eseguire un attento studio della reologia del fuso polimerico, delle temperature di processo, della velocità di stampa e dei parametri di disegno CAD al fine di ottenere un oggetto dalle caratteristiche soddisfacenti.

Per scegliere la temperatura di processo ottimale si deve fare una distinzione tra materiali di natura semicristallina e quelli di natura amorfa. Mentre, per i primi, è necessario portare il materiale ad una temperatura di poco superiore al punto di fusione, nel caso di materiali privi di domini cristallini sarebbe sufficiente superare la temperatura di transizione vetrosa, per garantire una viscosità del polimero tale da facilitarne l'estrusione e il consolidamento. In entrambi i casi, la temperatura della camera deve essere meticolosamente controllata al fine di non incorrere nell'insorgere di fenomeni di degradazione termica o bruciatura del polimero stesso [22].

In generale si tende a processare il polimero poco al di sopra della sua temperatura di fusione dato che, una fusione incompleta del filamento, in corrispondenza del *layer* adiacente, significherebbe avere una preponderanza di adesione macroscopica superficiale e non di cristallizzazione e formazione di *entanglements* tra le catene polimeriche, che sono i meccanismi fondamentali sui quali si basa la solidificazione del materiale depositato, senza i quali si limitano significativamente le proprietà meccaniche nella direzione di crescita [20].

Oltre alla temperatura, la dimensione dell'ugello è quella che determina la forma e la taglia del *road* estruso. Un orificio di diametro maggiore permette al materiale di fuoriuscire più rapidamente ma porta ad avere una minore precisione dimensionale del componente, rispetto al progetto CAD iniziale; infatti nessun tratto di stampa può essere di dimensioni inferiori a quelle dell'ugello stesso. La portata in massa che attraversa la testina di stampa è quindi dipendente dalla caduta di pressione tra la camera di liquefazione e l'ambiente circostante, dalla geometria dell'ugello e dalla viscosità del materiale, a sua volta, funzione della temperatura.

In prima approssimazione, il processo di estrusione FFF (*Fused Filament Fabrication*) è assimilabile a un estrusore a vite di Archimede (coclea), rappresentato in Figura 2.3, dove il materiale fluisce in direzione  $W$  e  $U$ , caratterizzato dall'equazione 2.1 per la portata totale:

$$Q_T = Q_P - Q_D = \frac{BH^3}{12\eta} \frac{dP}{dz} - \frac{WBH}{2} \quad (2.1)$$

Dove  $Q_T$  è la portata totale e  $\eta$  la viscosità dinamica del polimero fuso.

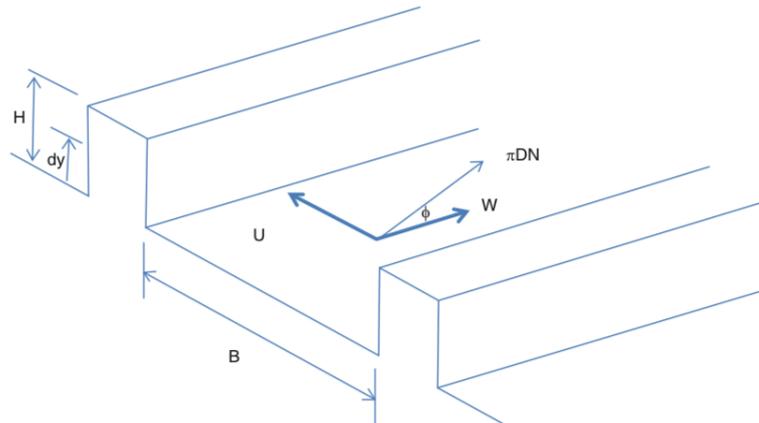


Figura 2.3: singolo segmento di una coclea [22].

Al fine di ottenere lo scorrimento del materiale e, quindi, la sua estrusione, il contributo di pressione  $Q_P$  deve essere maggiore del contributo di trascinamento  $Q_D$ . Nel caso dell'AM, però, dovrebbe essere aggiunto un termine corrispondente all'effetto della gravità [22].

Le caratteristiche degli oggetti realizzati tramite FDM, tra cui proprietà meccaniche e qualità estetica e dimensionale, dipendono maggiormente dai parametri di processo e dall'ottimizzazione di questi ultimi. L'ingegnerizzazione del processo di stampa, inoltre, gioca un ruolo fondamentale nella riduzione di scarti e tempi di lavorazione, nell'aumento della produttività e, conseguentemente, dei profitti [24].

Alcuni dei parametri di stampa maggiormente influenti sulla qualità del manufatto, sono indicati in Figura 2.4 e descritti di seguito.

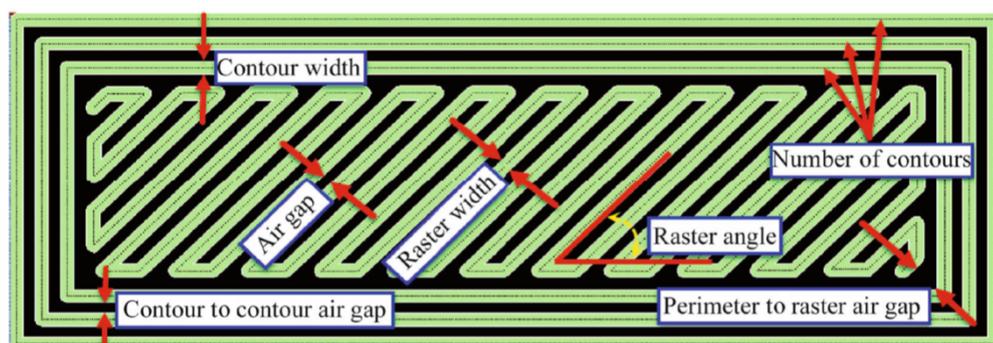


Figura 2.4: Parametri di stampa [24]

- *Build Orientation*: orientazione dell'oggetto sulla piattaforma di stampa rispetto agli assi X, Y e Z.
- *Layer thickness*: spessore dello strato di materiale depositato; dipende dal materiale e dalla dimensione dell'estrusore
- *Air gap*: spazio tra filamenti adiacenti sullo stesso piano.
- *Raster angle*: angolo che l'estrusore percorre rispetto all'asse X; determinante per approssimare al meglio le zone curve.
- *Raster width*: larghezza del *road* depositato.
- *Contour width*: spessore del contorno.
- *Number of contours*: numero di perimetri continui intorno all'oggetto.
- *Contour to contour air gap*: spazio tra un contorno e l'altro.
- *Perimeter to raster air gap*: spazio tra perimetro e griglia di riempimento.

A titolo di esempio, lo studio condotto da Chacón et al. [25] ha dimostrato l'effetto della *build orientation*, del *layer thickness* e del *feed rate*, velocità di approvvigionamento del filo, sulle proprietà meccaniche di provini realizzati in PLA. In particolare, la differente orientazione di crescita, rappresentata in Figura 2.5, va a modificare principalmente la duttilità e il comportamento del provino a rottura. Le orientazioni *flat* e *on-edge* hanno

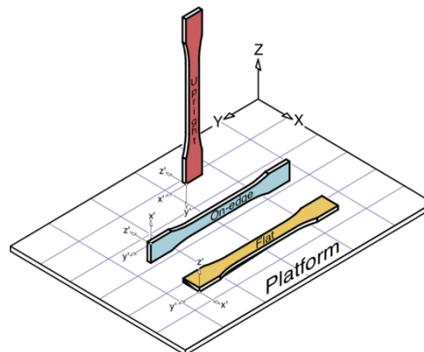


Figura 2. 5: *build orientation* [25].

mostrato valori di resistenza a flessione e rigidezza maggiori rispetto alla crescita in direzione verticale (*upright*).

Per quanto riguarda il *layer thickness*, le proprietà meccaniche dei provini realizzati con crescita *upright*, migliorano con l'aumento dello spessore e anche del *feed rate*, tuttavia non danno variazioni significative nelle direzioni *flat* e *on edge*. Lo spessore degli strati influisce in modo più significativo sulla rugosità del manufatto e sul tempo di stampa. Al crescere del *layer thickness* si evidenzia un aumento della rugosità e una riduzione del tempo di stampa [25].

Un altro parametro che è stato investigato è il *raster angle*, il quale risulta essere molto importante per le proprietà meccaniche dei manufatti. Infatti, le prestazioni migliori si sono ottenute in direzione parallela all'orientazione dei *beads*, mentre si sono registrati valori

nettamente minori in direzione perpendicolare. Questo effetto si è manifestato nel comportamento a trazione, a flessione e nella resistenza all'impatto in quanto, quando il provino è sollecitato in direzione trasversale, rispetto a quella di crescita, la rottura avviene per decoesione dei *beads* [26].

## 2.2 Materiali

Come anticipato nelle sezioni precedenti, una grande quantità di materiali è disponibile per l'applicazione FDM e sono principalmente polimeri termoplastici amorfi. Questa classe di materiali presenta una graduale diminuzione della viscosità con l'aumento della temperatura poiché le catene polimeriche che hanno ottenuto sufficiente energia termica possono muoversi abbastanza liberamente portando il polimero a comportarsi come un liquido viscoso, assumendo che non avvenga la degradazione dello stesso. Un polimero amorfo riscaldato passa attraverso una temperatura chiamata di transizione vetrosa,  $T_g$ , al di sopra della quale il materiale diventa gommoso e molte proprietà dello stesso cambiano, come la duttilità e la capacità di essere deformato, la durezza e l'elasticità. Questi cambiamenti sono completamente reversibili e la transizione da stato vetroso a stato gommoso è funzione del movimento delle molecole e non della struttura del polimero. Tuttavia, la temperatura alla quale avviene la transizione vetrosa, dipende, in gran parte, dalla natura chimica delle catene polimeriche e, per i polimeri più comuni, si ha in un intervallo di temperature comprese tra i 170 e 500 K. Continuando ad aumentare la temperatura il polimero raggiunge il comportamento di un liquido viscoso. [27].

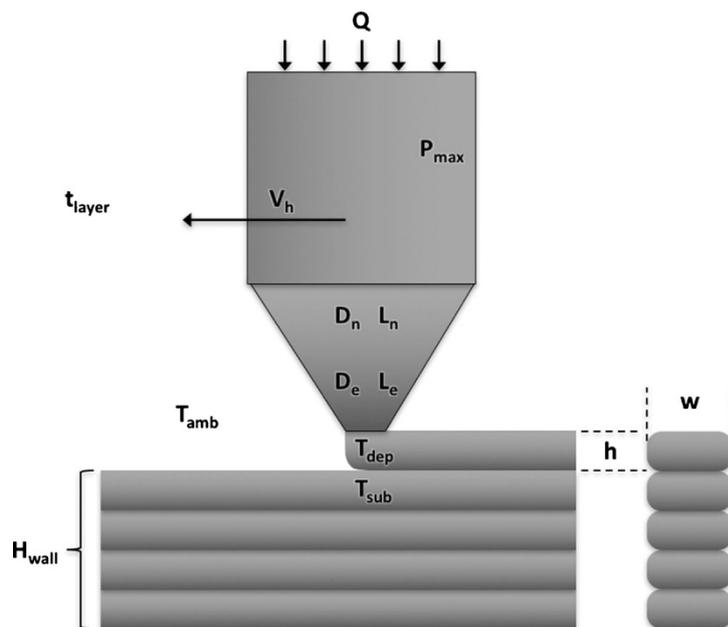
Questa peculiarità dei polimeri amorfi permette di controllare l'estrusione in modo più semplice grazie alla finestra di temperature di processo impiegabili più ampia; al contrario, i polimeri di natura semicristallina, mostrano un calo più marcato delle proprietà reologiche in corrispondenza del punto di fusione e quindi risulta più difficile una stima del loro comportamento al variare della temperatura. In particolare, i polimeri non sono mai materiali perfettamente cristallini ma contengono regioni disordinate e cristalliti di taglie diverse. Quando il materiale si trova nello stato di liquido viscoso le catene risultano altamente annodate (*entangled*) ed è necessario un tempo sufficientemente alto per la diffusione, al fine di raggiungere l'ordine tridimensionale e la formazione delle zone cristalline. Quindi, un raffreddamento rapido dal fuso, solitamente impedisce lo sviluppo di un grado di cristallinità significativo [27].

Un materiale, per poter essere utilizzato in un processo di stampa 3D, deve soddisfare una serie di condizioni fondamentali. Per prima cosa, l'estrusione, indotta dalla pressione, deve avvenire attraverso un ugello di diametro ben preciso a una specifica portata. Secondo, il materiale estruso deve formare e sostenere la geometria desiderata. Terzo, la struttura estrusa deve essere in grado di pontare uno spazio definito *bridge gap* e fungere da fondamenta per gli strati successivi depositati. Infine, la struttura depositata deve garantire

stabilità dimensionale durante la transizione al suo stato finale di solido a temperatura ambiente [28].

Nello studio condotto da Chad Duty et al., viene proposto un modello viscoelastico che si basa sulle proprietà reologiche, termofisiche e sui parametri di processo per valutare se un materiale sia idoneo o meno ad un processo di stampa 3D [28].

I parametri di processo considerati, illustrati in Figura 2.6 e descritti successivamente, sono comuni a tre tecnologie di *additive manufacturing*: *Fused Filament Fabrication* (FFF), considerata in questo lavoro di tesi, *Big Area Additive Manufacturing* (BAAM) e *Direct Write* (DW).



**Figura 2.6:** parametri di deposizione per un tipico sistema di AM a estrusione [28].

$Q$ : portata in volume di materiale estruso;

$P_{max}$ : pressione massima del sistema;

$t_{layer}$ : tempo di deposizione di un singolo strato;

$D_E$ : diametro all'uscita della testina di estrusione;

$L_E$ : lunghezza della regione di uscita dell'estrusore;

$D_n$ : diametro dell'ugello;

$L_n$ : lunghezza dell'ugello;

$T_{amb}$ : temperatura ambiente della camera;

$T_{dep}$ : temperatura di deposizione;

$T_{sub}$ : temperatura del substrato depositato in precedenza;

$h$ : altezza del *bead* depositato;

$w$ : larghezza del *bead*;

$H$ : altezza totale della struttura;

$L$ : lunghezza totale della struttura.

Questo modello implica delle semplificazioni; si assume che lo strato depositato inizialmente rimanga alla temperatura di deposizione ( $T_{dep}$ ) per tutto il primo *layer* ( $t_{layer}$ ) e che la temperatura della restante struttura ( $T_{sub}$ ) abbia la temperatura della camera ( $T_{sub} = T_{amb}$ ). Per materiali termoplastici, la temperatura della camera,  $T_{amb}$ , si considera uguale alla temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ , o temperatura ambiente ( $RT$ ).

Le proprietà reologiche e termo-fisiche del materiale, considerate in questo modello, sono elencate di seguito:

- $\rho_{RT}, \rho_{melt}$ : densità a temperatura ambiente e  $T_{dep}$  per i polimeri termoplastici
- $E$ : modulo di Young a temperatura ambiente
- $\gamma_{SE}$ : energia superficiale alla  $T_{dep}$
- $\eta$ : viscosità, funzione della velocità di deformazione (*shear rate*  $0,01 < \dot{\gamma} < 1000 \text{ s}^{-1}$ ) alla  $T_{dep}$
- $G_0'$ : modulo di conservazione a bassi *shear rate* ( $\dot{\gamma} \sim 0,01 \div 0,1 \text{ s}^{-1}$ ) e  $T_{dep}$   $T_g$
- $G_0''$ : modulo di dissipazione a bassi *shear rate* ( $\dot{\gamma} \sim 0,01 \div 0,1 \text{ s}^{-1}$ ) e  $T_{dep}$
- $\sigma_{yield}$ : resistenza allo snervamento a bassi *shear rate* ( $\dot{\gamma} \sim 0,01 \div 0,1 \text{ s}^{-1}$ ) e  $T_g$
- $\alpha$ : coefficiente di espansione termica (CTE) tra temperatura ambiente e  $T_g$

Per semplificare l'analisi delle varie tipologie di materiali, si esegue una classificazione in quattro categorie di viscoelasticità utilizzando come parametro di confronto  $\tan \delta$ , che è il rapporto tra modulo di dissipazione  $G''$  e modulo di conservazione  $G'$ .

- Se  $\tan \delta < 0,1$  si ha un solido elastico (E-S).
- Se  $0,1 \leq \tan \delta < 1$  si ha un solido viscoelastico (VE-S) nel quale la deformazione è funzione del tempo di processo ( $t_{layer}$ ) e del tempo di rilassamento  $\tau = \eta_0/G_0'$ .
- Se  $1 \leq \tan \delta < 10$ , il materiale si comporta come un liquido viscoelastico (VE-L) nel quale  $G'$  e  $G''$  dipendono dal tempo e dalla frequenza.
- Se  $\tan \delta \geq 10$  si parla di liquido viscoso (V-L) nel quale la componente elastica del modello di Maxwell è trascurabile.

Per ognuna delle condizioni di stampabilità, elencate in precedenza, questo modello viscoelastico propone dei criteri passa/ non passa che possono essere utilizzati in fase di progettazione e valutazione di un materiale per FFF.

I materiali polimerici usati per la stampa 3D possono essere considerati fluidi non Newtoniani, *shear-thinning* e pseudo plastici (VE-L), alla temperatura di deposizione. La

pressione richiesta per estrarre un fuso *shear-thinning*, a un dato *shear rate*, attraverso un ugello di raggio  $R$  e lunghezza  $L$ , può essere calcolata come:

$$\Delta p = \frac{8\eta QL}{\pi R^4} \quad 2.2$$

Se la caduta di pressione richiesta ( $\Delta p$ ) per raggiungere la portata in volume desiderata ( $Q$ ) è minore della pressione massima del sistema ( $P_{max}$ ), il materiale può essere estruso con successo. Nel caso della FFF, la pressione del sistema è generata applicando una forza direttamente sul materiale quindi, la massima pressione del sistema diventa una funzione della rigidità, della geometria e della massima coppia applicata dalla ruota motrice al materiale in entrata.

Quando sono presenti fibre rinforzanti all'interno del polimero, anche se la viscosità apparente del fuso è sufficientemente bassa, le geometrie del sistema potrebbero non essere compatibili con le cariche portando all'intasamento della testina di stampa. Si può quindi riscrivere l'equazione per la caduta di pressione in un canale di raggio  $R$  e lunghezza  $L$  come:

$$\Delta p = \frac{8LQ\eta}{\pi R^4(1 - V_f)} \quad 2.3$$

Nell'espressione 2.3 sono presenti il contributo della porosità del materiale, espresso come il complemento a uno del volume di fibre e la tortuosità della deposizione, che è considerata unitaria. Anche in questo caso, se la differenza di pressione è inferiore al valore massimo del sistema ( $P_{max}$ ), per una data portata ( $Q$ ), il materiale rinforzato da fibre potrà essere depositato.

Il materiale estruso deve essere in grado di mantenere una determinata altezza quando depositato, almeno pari alla distanza tra l'estrusore e il substrato, quindi  $h$ , l'altezza del *road*. Questo spessore può essere stimato, ragionevolmente, come "*free-standing height*" ( $h_{fs}$ ), l'altezza che un materiale avrebbe naturalmente, quando depositato su un substrato e non soggetto ad altre forze esterne, pari a:

$$h_{fs} = 2 \sqrt{\frac{\gamma_{SE}}{g\rho}} \quad 2.4$$

Dove  $\gamma_{SE}$  e  $\rho$  sono rispettivamente l'energia superficiale e la densità del polimero candidato ( $\rho_{melt}$ ) e  $g$ , la costante di gravità. Il materiale rispetta questa condizione se la *free-standing height* ( $h_{fs}$ ) supera l'altezza del *road* depositato ( $h$ ).

Infine, tra le condizioni analizzate in questo modello, quella più significativa riguarda la distorsione del materiale. La deposizione sequenziale degli strati di polimero può introdurre deformazioni della struttura durante il processo di crescita che implicano il superamento

della tolleranza dimensionale, o impediscono fisicamente l'aggiunta di altro materiale. La maggior parte dei materiali termoplastici è depositata ad elevate temperature in un ambiente che induce deformazioni e stress residui durante la stampa. Un semplice modello fu proposto da Wang nel 2007 [29]. Le deformazioni indotte termicamente producevano curvature nella struttura, dovute al raffreddamento del materiale, dalla temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) alla temperatura ambiente ( $T_{amb}$ ). L'equazione proposta per la deflessione della struttura era:

$$\delta = R \left( 1 - \cos \frac{L}{2R} \right) = \frac{n^3 h}{6\alpha(T_g - T_{amb})(n-1)} \left( 1 - \cos \frac{3\alpha L}{n} (T_g - T_{amb}) \frac{n-1}{n^2} \right) \quad 2.5$$

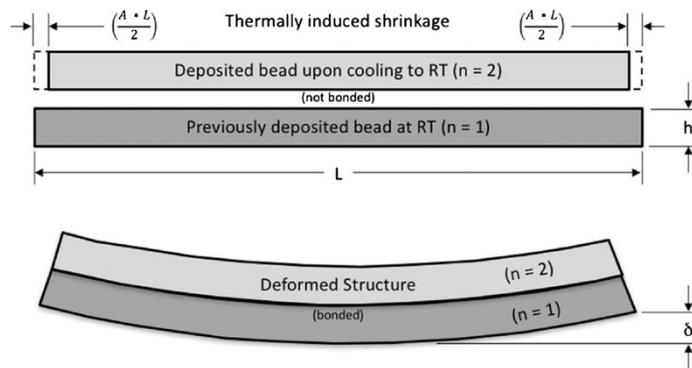
Dove  $L$  rappresenta la lunghezza della struttura,  $n$  il numero di strati depositati e  $\alpha$  il coefficiente di espansione termica del materiale. Per definire un criterio di stampa si introduce un coefficiente di deformazione ( $A$ ) che tiene conto di tutte le deformazioni risultanti sul materiale durante la transizione dalla  $T_g$  alla  $T_{amb}$ , includendo cambiamenti chimici, come la reticolazione, e deformazioni termiche lineari. Per deformazioni puramente termiche, il coefficiente  $A$  può essere espresso come:

$$A = \alpha(T_g - T_{amb}) \quad 2.6$$

Quindi l'equazione 2.6 può essere riscritta come un rapporto tra la deformazione della struttura e l'altezza del *layer*, schematizzato in Figura 2.7, ottenendo l'equazione 2.7.

$$\Delta = \frac{\delta}{h} = \frac{n^3}{6A(n-1)} \left( 1 - \cos \left( 3A \frac{n-1}{n^3} \lambda \right) \right) \quad 2.7$$

Dove ( $\lambda$ ) è l'*aspect ratio* della struttura ( $L/h$ ).



**Figura 2.7:** deformazione termica della struttura considerata nel calcolo del coefficiente di deformazione  $A$  [28]

Per le tecnologie prese in considerazione, come la FFF, la testina di stampa si muove su un piano indipendente dalla deformazione del materiale depositato in precedenza quindi, il

criterio di stampa si definisce come il rapporto di distorsione,  $\Delta$ , che deve essere minore dell'unità. Fisicamente, ciò significa che la stampa può continuare senza che la testina di stampa entri in contatto con il materiale già depositato. Un rapporto ( $\delta/h$ ) maggiore di 1 corrisponderebbe a una deflessione maggiore dell'altezza del *layer* e quindi, a un'interferenza, o una collisione, tra l'estrusore e la struttura.

$\Delta$  raggiunge il valore massimo quando  $n=2$ , quindi una semplificazione dell'equazione 2.7, per il massimo rapporto di distorsione ( $\Delta_{max}$ ), si può esprimere come:

$$\Delta_{max} = \left(\frac{\delta}{h}\right)_{n=2} = \frac{4}{3A} \left(1 - \cos\frac{3}{8}A\lambda\right) \quad 2.8$$

Questo modello risulta molto interessante per quanto riguarda la progettazione di un materiale destinato alla stampa 3D e può essere utilizzato come linea guida per effettuare un controllo sui materiali, anche commerciali, che si desidera impiegare, evitando prove dispendiose in termini di tempo e materiale.

Nel seguito di questo lavoro di tesi verranno fatte alcune considerazioni in relazione a questo modello e ai risultati sperimentali ottenuti, investigando alcuni aspetti che non sono trattati negli studi presenti in letteratura, come la dipendenza delle deformazioni sul manufatto stampato dalle proprietà intrinseche del materiale, dalla direzione di crescita e dal pattern di riempimento di una struttura e verrà approfondita la correlazione tra caratteristiche proprie del materiale e qualità di stampa.

Tra i polimeri impiegati per la FDM, il copolimero acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), l'acido polilattico (PLA), il policarbonato (PC) e le poliammidi (PA), sono i più rappresentativi; in particolar modo, due dei materiali maggiormente impiegati nei processi di Additive Manufacturing FDM e FFF, ABS e PLA, verranno descritti in modo approfondito nei seguenti paragrafi, in quanto oggetto di studio di questa tesi poiché, come anticipato nel primo capitolo, i *sidewall* degli snowboard sono attualmente realizzati in ABS ed è obiettivo primario riuscire a trovare un candidato ideale, maggiormente ecosostenibile, come sostituto per questa applicazione finale.

### 2.2.1 ABS

L'ABS (Acrilonitrile-Butadiene-Stirene) è un terpolimero amorfo appartenente alla categoria dei polimeri stirenici termoplastici. Un antenato di questo polimero, lo *Styrax liquidus*<sup>8</sup>, solidificava in presenza di aria e veniva utilizzato per irrigidire e impermeabilizzare tessuti e altri materiali. Nel 1839, il chimico Eduard Simon perfezionò la distillazione dello *Styrax* ottenendo lo stirene monomero che, in presenza di ossigeno, si trasformava in una sostanza solida che denominò metastirolo. La prima commercializzazione dell'ABS avvenne invece

---

<sup>8</sup> Balsamo aromatico estratto dal *Liquidambar orientalis*, un albero diffuso nell'Asia Minore.

nel 1959 con l'incremento della produzione di stirene, da destinare alla preparazione di gomme sintetiche, dovuto alla difficoltà di importazione della gomma naturale, a causa dei blocchi navali successivi alla Seconda Guerra Mondiale [30].

La sintesi dell'ABS può avvenire in emulsione, processo con cui il materiale è stato messo a punto e illustrato in Figura 2.8, o in massa continua.

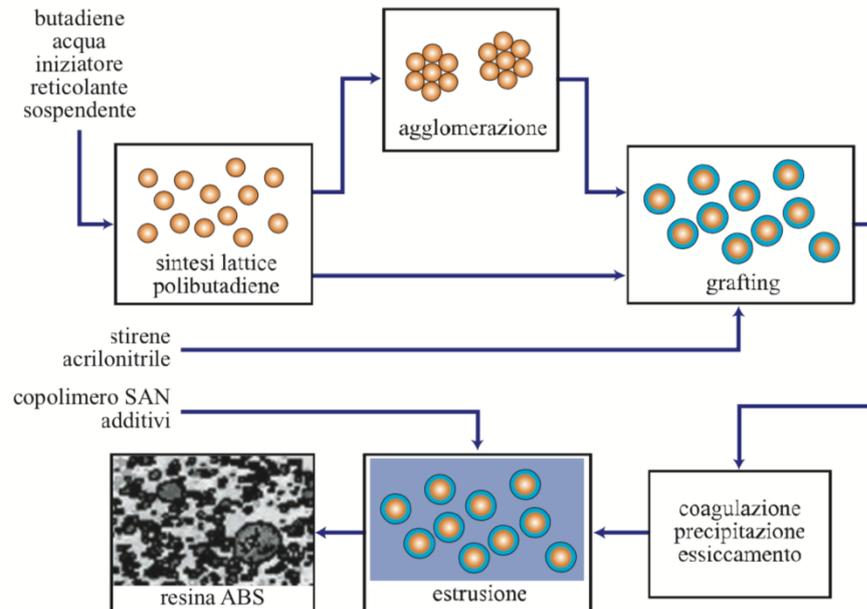


Figura 2.8: Processo in emulsione per la sintesi dell'ABS [30].

In questo terpolimero, la cui struttura chimica è riportata in Figura 1.4, l'acrilonitrile conferisce resistenza termica e chimica, il butadiene è responsabile per la resistenza e la duttilità della gomma e lo stirene dona brillantezza superficiale, lo rende facilmente lavorabile e molto economico. L'ABS possiede buone caratteristiche meccaniche di rigidità e tenacità anche a basse temperature con elevata durezza e resistenza all'urto; presenta buona resistenza chimica, soprattutto all'acqua, alle soluzioni alcaline, agli oli minerali e ai grassi. L'ABS stabilizzato resiste bene alle radiazioni UV, ma presenta comportamento igroscopico, necessita quindi di essiccazione prima della lavorazione [31].

Esistono innumerevoli formulazioni di ABS per stampa 3D e diversi gruppi di lavoro hanno sviluppato dei derivati dell'ABS per facilitare il processo FDM, migliorare le proprietà degli oggetti stampati e ridurre il costo. Per esempio, Masood et al. hanno investigato l'influenza di filler metallici sulle proprietà reologiche e, dei parametri di stampa sulle proprietà termiche e termomeccaniche. Questo lavoro era indirizzato alla fabbricazione FDM di stampi in ABS e ferro con conducibilità termica migliorata per *injection molding* e *rapid tooling*. I risultati riscontrati sono stati un incremento di *storage modulus*, temperatura di transizione vetrosa e conducibilità termica, con l'aumento del contenuto di polveri ferrose di taglia micrometrica [32].

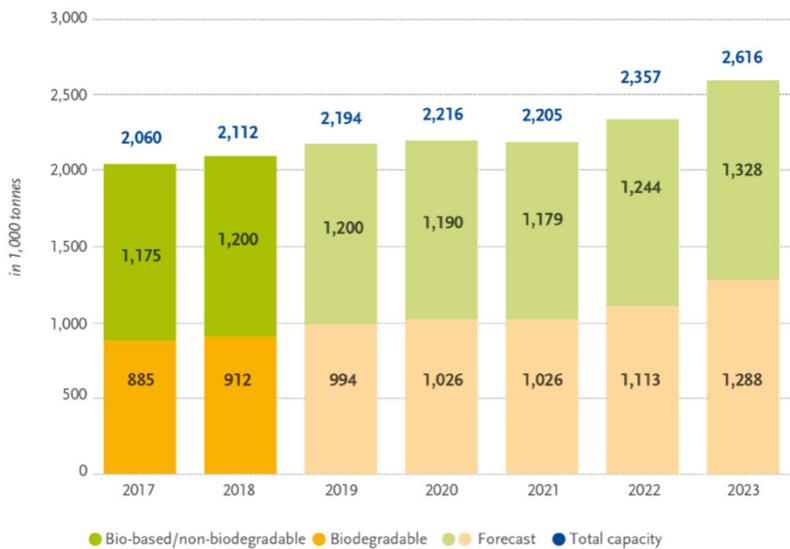
Zhong et al. hanno investigato la FDM di un ABS modificato con fibre di vetro corte e LLDPE (polietilene lineare a bassa densità). L'incorporazione di fibre di vetro ha dimostrato rinforzare l'ABS e ridurre gli stress interni e le distorsioni, grazie alla riduzione del coefficiente di espansione termica. Il LLDPE, invece, ha migliorato la tenacità in presenza di compatibilizzanti [32].

### 2.2.2 PLA

Attualmente, le bioplastiche rappresentano circa l'un percento delle 335 milioni di tonnellate di plastica prodotte annualmente. Ma la domanda è in crescendo e nuovi sofisticati biopolimeri sono richiesti per le applicazioni più svariate; anche il mercato, quindi, è in continua crescita, come mostra il grafico presente in Figura 2.9. Secondo i dati dell'European Bioplastics e dell'istituto di ricerca Nova-Institute, la produzione globale di bioplastiche aumenterà da 2,11 milioni di tonnellate, del 2018, ad approssimativamente 2,62 milioni di tonnellate nel 2023.

Questi dati permettono di comprendere come la volontà di impiegare materiali maggiormente ecosostenibili sia appoggiata dalle previsioni di mercato per questo prodotto.

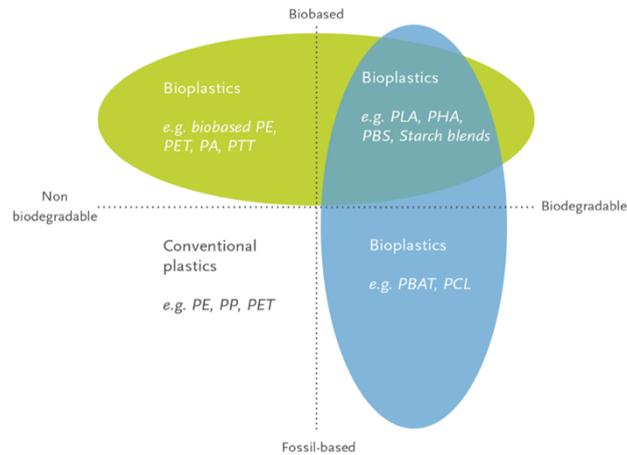
*Global production capacities of bioplastics*



**Figura 2.9:** previsione della produzione mondiale di bioplastiche [33].

Per bioplastica si intende un materiale che sia di origine naturale, o che sia biodegradabile, o entrambe. Questi materiali possono avere le stesse proprietà delle plastiche convenzionali e offrire addizionali vantaggi quali la riduzione dell'impronta di CO<sub>2</sub>, o la possibilità di smaltimento tramite compostaggio. Le bioplastiche quindi, si dividono in tre grandi categorie schematizzate in Figura 2.10 e descritte di seguito:

- Plastiche Bio-Based o parzialmente bio-based non biodegradabili come il PE, PP, o il PET bio-based e i polimeri tecnologici come PTT o TPC-ET.
- Polimeri che sono sia biobased che biodegradabili come il PLA, il PHA e il PBS;
- Plastiche che sono derivate da risorse fossili ma sono biodegradabili come il PBAT.



**Figura 2.10:** suddivisione delle categorie a cui appartengono i biopolimeri disponibili sul mercato.[33]

Biopolimeri innovativi come il PLA (acido polilattico) e PHAs (poliidrossialcanoati) sono i protagonisti principali di questa crescita nel campo delle plastiche cosiddette bio-based e biodegradabili. Questi poliesteri, totalmente di origine naturale e biodegradabili, coprono un'ampia gamma di proprietà fisiche e meccaniche che dipendono dalla loro composizione chimica.

La capacità di produzione di PLA si stima crescerà del 60% entro il 2023 rispetto a quella del 2018, infatti questo polimero è un materiale molto versatile con ottime proprietà barriera ed è disponibile in formulazioni ottimizzate per garantire elevate prestazioni, tanto da poter essere un eccellente sostituto per il PS (polistirene), il PP (polipropilene) e per l'ABS (Acrilnitrile-butadiene-stirene) anche nelle applicazioni più pretenziose.

Le bioplastiche vengono impiegate in un numero sempre maggiore di mercati dal packaging, a prodotti per catering, elettronica di consumo, industria automobilistica, agricoltura e orticoltura, giocattoli e tessuti. Il packaging rimane il campo più grande di applicazione con circa il 65% (1,2 milioni di tonnellate) del mercato totale del 2018 [33].

Anche nel settore sportivo, le bioplastiche, possono trovare impiego come sostitute di quelle tradizionali nonostante, ad oggi, le applicazioni non siano molte. Proprio per questo motivo si è deciso di intraprendere questa sfida del tutto nuova e ipotizzare l'impiego del PLA nella realizzazione dei sidewall per uno snowboard freeride.

Il PLA (Acido Polilattico) la cui struttura chimica è visibile in Figura 2.11, si ottiene dalla polimerizzazione dell'acido lattico, derivato dal destrosio ed estratto dal mais. Potenzialmente qualsiasi tipo di pianta potrebbe essere utilizzata per questo processo.

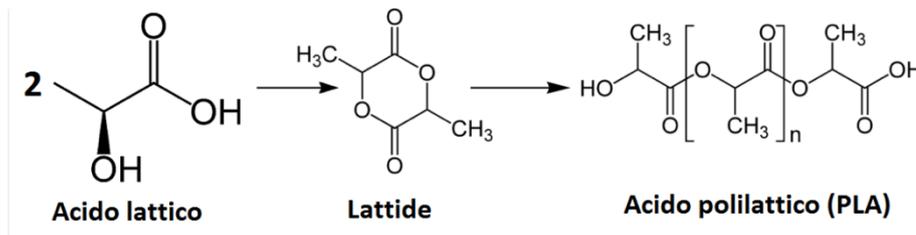


Figura 2.11: formula strutturale del polimero PLA [31].

L'acido lattico (acido 2-idrossipropanoico) è un acido naturale onnipresente in natura in due forme otticamente attive, L(+) e D(-). Circa il 70% dell'acido lattico prodotto a livello mondiale è ottenuto per fermentazione; il materiale biologico subisce una conversione con l'aiuto di batteri e enzimi, all'interno di bioreattori. Questo processo ha un rendimento molto elevato, intorno al 95%, per la conversione dello zucchero in acido lattico e, del 70%, per la conversione nel prodotto finale, PLA. Prendendo come esempio il mais, dalle 200 alle 400 tonnellate di PLA possono essere prodotte per km<sup>2</sup> di coltura [34].

Aumentando il grado di polimerizzazione e la cristallinità si può ottenere un incremento della resistenza a deformazione elastica e interna, un aumento delle temperature di transizione vetrosa e della temperatura di fusione.

Dal processo di *compounding* e dall'aggiunta di additivi e/o componenti per il *blend*, si ottengono diverse formulazioni di PLA con proprietà modificate per differenti applicazioni.

Il PLA è trasparente, lucido, rigido ma fragile nella sua formulazione standard. È il primo polimero a impatto zero per quanto riguarda le emissioni di CO<sub>2</sub>. Questo materiale può essere compostato in installazioni industriali alla temperatura di 70°C e con il 77% di umidità ma, l'aspetto principale che porta all'utilizzo del PLA, è la fonte rinnovabile dal quale si ricava, dato che le piante, come il mais, assorbono la CO<sub>2</sub> dall'atmosfera e la trasformano in destrosio nel processo di fotosintesi clorofilliana; anche in caso di combustione l'anidride carbonica emessa viene riassorbita, in pari quantità, dalle piante utilizzate per la produzione [31].

È stato dimostrato come lo stiramento delle catene polimeriche di questo materiale, ne migliori alcune proprietà, quali la resistenza all'impatto e alle temperature superiori a 60°C. È un materiale igroscopico ma offre proprietà barriera all'ossigeno quattro volte superiori rispetto al polipropilene [31].

Per quanto riguarda l'*additive manufacturing*, diverse aziende offrono fili con formulazioni di PLA atte a soddisfare le richieste degli acquirenti, nonostante ciò, non sono presenti in

letteratura molti studi sull'influenza delle proprietà del materiale vergine sul prodotto finito stampato 3D.

Una ricerca condotta dall'università di Cadiz [35] si è focalizzata sull'influenza di alcune caratteristiche del materiale, come la pigmentazione e l'umidità presente nell'ambiente, sulla qualità dell'oggetto stampato in termini dimensionali, di qualità superficiale e di resistenza meccanica. A titolo di esempio, il grafico in Figura 2.12 mostra come lo stesso PLA, colorato

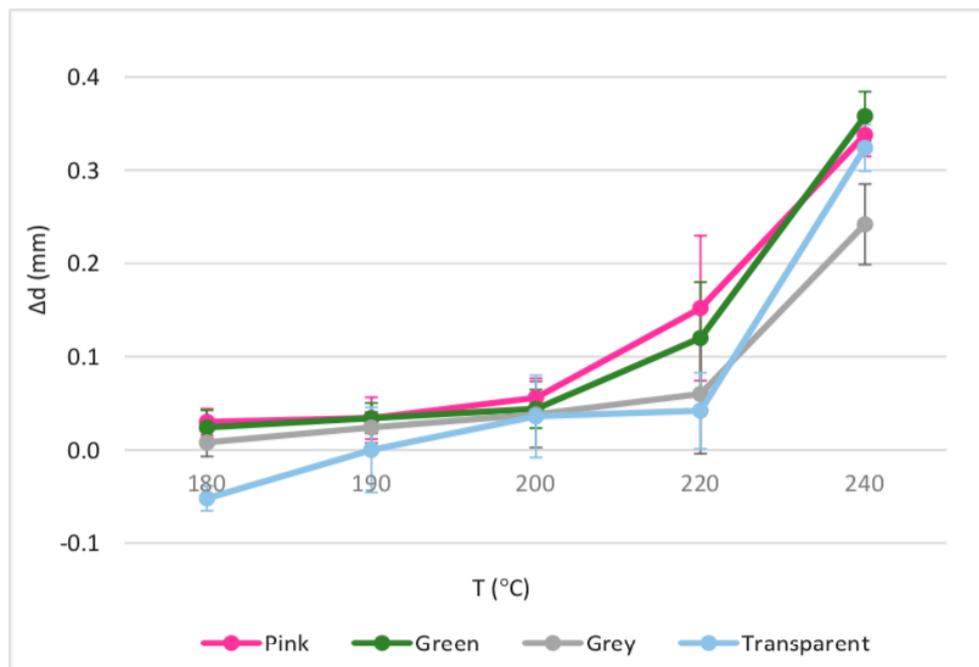


Figura 2.12: deviazioni dimensionali in relazione alla temperatura e al pigmento [35].

con diversi pigmenti, abbia lo stesso andamento in termini di stabilità dimensionale ma alcuni differiscono più degli altri dalla dimensione nominale dell'oggetto, pur essendo stampati alla medesima temperatura.

Questo studio dimostra, per prima cosa, la necessità di avere una standardizzazione per quanto riguarda le proprietà del materiale e il processo in quanto non esistono ancora norme che si riferiscano all'*additive manufacturing* FDM; la composizione esatta dei materiali, quindi, dipende da ogni produttore e non è nota in quanto non sono presenti degli standard da rispettare. Inoltre, è stato verificato come un materiale non colorato generalmente dia oggetti con dimensioni che si avvicinano maggiormente a quelle nominali, a causa di una viscosità maggiore. Il PLA è un polimero molto influenzato dalle condizioni ambientali, quali l'umidità del luogo in cui è conservato; questo significa che, in condizioni atmosferiche prive di umidità, il materiale diventa più resistente ma meno tenace, con un comportamento più fragile. Tuttavia, la rottura avviene per la comparsa di difetti nella struttura e non per un limite intrinseco del materiale. Risulta quindi essenziale il raggiungimento di un controllo maggiore sul grande numero di parametri che possono inficiare il processo cominciando da

una regolamentazione maggiore per il materiale, per la sua composizione, per le condizioni di stoccaggio e per le procedure di realizzazione e di prova [35].

### 2.2.3 Filamenti oggetto di studio

Nel presente lavoro di Tesi è stata svolta una caratterizzazione termica dei materiali vergini in forma di fili per la stampa 3D FDM del diametro 1,75 mm in quanto si intende realizzare il prototipo dei *sidewall* di uno snowboard *freeride* con questa tecnologia.

Come detto in precedenza, nel Capitolo 1, i *sidewall* degli snowboard sono prodotti principalmente profilando lastre estruse in ABS, tuttavia non è stato possibile reperire questo componente, in quanto le aziende produttrici non si sono mostrate disponibili a effettuare ordini di piccole quantità o a una collaborazione come sponsor del progetto RG.Polito Glide Team. Per questo motivo, come materiale di confronto per la caratterizzazione termica e fisico-meccanica si è scelto un filamento in ABS per stampa 3D e, per le proprietà meccaniche dei provini stampati tramite FDM, i valori riportati nella Tabella 1.3, relativi ai *sidewall* Isodur in ABS, prodotti dall'azienda Isosport.

Per quanto riguarda il PLA sono stati scelti sette filamenti commerciali con peculiarità differenti. Le caratteristiche tecniche dei suddetti materiali sono riportate nei seguenti paragrafi.

#### 2.2.3.1 Performance ABS

Performance ABS è un filo per FDM sviluppato dall'azienda italiana TreeD Filaments. Può essere impiegato in ambito domestico per la produzione di contenitori per cosmetici, gusci di protezione per elettrodomestici, prese elettriche e accessori in genere [36].

Le proprietà meccaniche del materiale, fornite da TreeD Filaments, sono riportate in Tabella 2.1. Per quanto riguarda le proprietà termiche, i dati tecnici non comprendono informazioni sulla temperatura di transizione vetrosa ma solo sulla *Vicat Softening Temperature*, misurata con riferimento alla normativa ISO 306, pari a 90°C; Performance ABS presenta una densità pari a 1.04 g/cm<sup>3</sup>.

**Tabella 2.1:** Proprietà meccaniche di Performance ABS misurate da TreeD Filaments relativamente alla direzione di crescita presentante le migliori performance [36] (Scheda Tecnica Performance ABS).

Proprietà	Valore	Standard
Modulo Elastico a trazione [MPa]	2300	ISO 527
Deformazione a trazione a snervamento [%]	2,6	ISO 527
Deformazione a flessione [%]	65	ISO 178
Resistenza all'impatto Izod intagliato 23°C [kJ/m <sup>2</sup> ]	29	ISO 180/A
Assorbimento d'acqua [%]	1	ISO 62

### 2.2.3.2 Ecogenius PLA

Ecogenius PLA è un filo per FDM sviluppato dall'azienda TreeD Filaments. È completamente di origine naturale e biodegradabile.

L'azienda fornisce come dati tecnici una temperatura di fusione pari a 144°C, determinata secondo la normativa ASTM D3418 e un valore di HDT (*Heat Deflection Temperature*) di 55°C e questo materiale presenta una densità di 1,24 g/cm<sup>3</sup> secondo la normativa ASTM D729 [36] (Scheda Tecnica Ecogenius PLA). Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, i valori misurati da TreeD Filaments sono riportati in Tabella 2.2.

**Tabella 2.2:** Proprietà meccaniche di Ecogenius PLA misurate da TreeD Filaments relativamente alla direzione di crescita presentante le migliori performance a 23°C e 50% di umidità relativa [36] (Scheda Tecnica Ecogenius PLA).

Proprietà	Valore	Standard
Modulo Elastico a trazione [MPa]	65.5	ASTM D882
Resistenza a trazione [MPa]	53	ASTM D882
Resistenza all'impatto Izod [kJ/m <sup>2</sup> ]	16	ISO 180/A

### 2.2.3.3 Kyotoflex BioFlex

Kyotoflex BioFlex è un filamento per stampa 3D commercializzato da TreeD Filaments, si presenta con un colore verde che enfatizza la sua ecosostenibilità. È un materiale flessibile e molto poco igroscopico. Ha una densità di 1,4 g/cm<sup>3</sup> e non vengono fornite informazioni sulle temperature caratteristiche di questo biopolimero.

Le proprietà meccaniche garantite dall'azienda sono riportate in Tabella 2.3.

**Tabella 2.3:** Proprietà meccaniche di Kyotoflex bioFlex misurate da TreeD Filaments relativamente alla direzione di crescita presentante le migliori performance [36] (Scheda Tecnica Kyotoflex BioFlex).

Proprietà	Valore	Standard
Resistenza a trazione [MPa]	19,6	ISO 527
Resistenza a trazione a snervamento [MPa]	13	ISO 527
Deformazione a trazione a snervamento [%]	19	ISO 527
Allungamento massimo a trazione [%]	450	ISO 527
Durezza [sh/D]	47	ISO 868

#### 2.2.3.4 Shogun Heat Resistant PLA

Il PLA Shogun Heat Resistant è un filo per FDM prodotto da TreeD Filaments con proprietà di resistenza al calore; può essere utilizzato fino a 90°C senza perdere la sua forma e anche la resistenza all'impatto è migliore del 20% rispetto a quella del PLA Ecogenius. È un filamento biodegradabile secondo le specifiche della norma EN 13432. La casa produttrice assicura una stampabilità comparabile a quella del PLA standard senza distorsioni e senza necessità di avere un piatto di stampa riscaldato.

Non sono presenti informazioni sulla temperatura di transizione vetrosa ma nella scheda tecnica di TreeD Filaments è indicata una HDT di 90°C determinata con lo standard ASTM D648. Shogun Heat Resistant PLA presenta densità di 1,3 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792). Le proprietà meccaniche di questo materiale sono elencate in Tabella 2.4.

**Tabella 2.4:** Proprietà meccaniche di Shogun Heat Resistant PLA, calcolate da TreeD Filaments, relative alla direzione di crescita che mostra le migliori performance [36] (Scheda Tecnica Shogun Heat Resistant PLA).

Proprietà	Valore	Standard
Resistenza a trazione a snervamento [MPa]	38	ASTM D638
Allungamento a trazione a rottura [%]	>10	ASTM D638
Resistenza all'impatto Izod, intagliato a 23°C [J/m]	50	ASTM D256

#### 2.2.3.5 Buzzed Beer-Filled PLA

Buzzed è un filamento per stampa 3D realizzato dall'azienda americana 3D-Fuel, nello stabilimento di Moville in Irlanda con gli scarti provenienti dal processo produttivo della birra. Un campione di questo materiale è stato fornito dal laboratorio italiano di stampa 3D Krom Labòro in collaborazione col progetto del Team RG. Polito Glide. L'azienda

produttrice non fornisce alcuna informazione sulle proprietà termiche e meccaniche di questo materiale quindi, è stato interesse di entrambe le parti approfondire la caratterizzazione di questo materiale innovativo la cui peculiarità è il colore dorato caratteristico della birra, come mostrato sulla scheda illustrativa di 3D Fuel, visibile in Figura 2.13.



**Figura 2.13:** Esempio di stampa con Buzzered Beer-Filled PLA realizzata da 3D- Fuel [37]

#### 2.2.3.6 Pro PLA

Pro PLA o Advanced PLA è un filamento per FDM prodotto da 3D-Fuel utilizzando un particolare grado di PLA con resistenza al calore e velocità di cristallizzazione migliorata. La resina di partenza, per la produzione di questo materiale, presenta densità di  $1,24 \text{ g/cm}^3$ , picco della temperatura di fusione tra i  $165^\circ\text{C}$  e  $180^\circ\text{C}$  e temperatura di transizione vetrosa compresa tra  $55^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$ , determinate secondo la procedura ASTM D3418.

3D-Fuel fornisce informazioni sulle proprietà meccaniche di Pro PLA, riportate in Tabella 2.5, di provini realizzati con stampaggio ad iniezione e temperatura dello stampo di  $120^\circ\text{C}$  che mostrano una HDT di  $144^\circ\text{C}$ .

**Tabella 2.5:** Proprietà meccaniche di Pro PLA fornite da 3D-Fuel e relative a provini realizzati per Injection Moulding [37] (Scheda Tecnica Advanced PLA).

Proprietà	Valore	Standard
Resistenza a trazione a snervamento $[MPa]$	65,5	ASTM D882
Allungamento a trazione $[\%]$	4,3	ASTM D882
Resistenza all'impatto Izod, intagliato $[J/m]$	40	ASTM D256
Resistenza a flessione $[MPa]$	126	ASTM D790
Modulo a flessione $[MPa]$	4357	ASTM D790

Per ottenere la massima resistenza degli oggetti stampati 3D con questo materiale, l'azienda raccomanda un trattamento di *post-annealing* in forno, tra  $80^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$ , per 30-60 minuti

al fine di incrementare la cristallizzazione e la HDT. Dopo questo trattamento Pro PLA acquisisce un miglioramento di resistenza all'impatto di 1,7 volte rispetto al PLA standard e valori più alti rispetto all'ABS [37] (Scheda Tecnica Pro PLA).

#### 2.2.3.7 Entwined Hemp-Filled PLA

Entwined è un filamento commercializzato da 3D-Fuel, in collaborazione con l'azienda c2renew, leader nella produzione di bio-compositi, utilizzando canapa coltivata e processata negli Stati Uniti. Queste colture non utilizzano erbicidi e pesticidi. Il filo si presenta con un colore naturale tendente al marrone scuro ed è visibile ad occhio nudo la presenza del *bio-filler*. Entwined Hemp-Filled PLA è realizzato con una percentuale di canapa che include le fibre e il canapulo, parte legnosa dello stelo (*hemp hurd*), uniti al Workday PLA prodotto da 3D-fuel. In Figura 2.14 sono visibili un oggetto realizzato con questo materiale e le tipologie di cariche utilizzate.



**Figura 2.14:** A sinistra, oggetto decorativo realizzato con Entwined Hemp-Filled PLA da 3D-Fuel [37] (Brochure Entwined Hemp-Filled PLA), a destra prodotti della lavorazione della canapa nell'azienda canadese Greenfield: fibre, canapulo e microfibre [38].

Anche questo filo è stato reperito tramite la collaborazione con Krom Labòro; 3D-Fuel non fornisce alcuna informazione sulle proprietà termiche e meccaniche di questo materiale.

#### 2.2.3.8 Wound Up Coffee-Filled PLA

Wound Up è un filamento per stampa 3D prodotto da 3D-Fuel utilizzando PLA unito a scarti di produzione del caffè. La finitura superficiale ottenibile è caratterizzata da un colore marrone scuro. Questo materiale non è indicato per la produzione di oggetti, quali tazzine da caffè vere e proprie, in quanto subirebbe deformazioni in contatto con liquidi ad elevata temperatura. Un campione di questo materiale è stato fornito dal laboratorio Krom Labòro, con la volontà di ottenere maggiori informazioni sulle caratteristiche termiche poiché 3D-Fuel non fornisce informazioni a riguardo.

#### 2.2.3.9 PLA Verde

PLA Verde commercializzato da Filoalfa by Ciceri de Mondel è un filo per stampa 3D realizzato con PLA standard e pigmento color verde scuro che è stato fornito dallo studio torinese Cosmo 3d di Enrico Perrucci in collaborazione col progetto Rg.Polito Glide. Si è scelto di utilizzarlo, quindi, come materiale di confronto per quanto riguarda le prove di

flessione statica, flessione dinamica e impatto Izod, in sostituzione di Ecogenius PLA, in quando non più disponibile.

Questo PLA ha una densità pari a 1,24 g/cm<sup>3</sup>, presenta una temperatura di fusione di 135°C e HDT di 55°C, secondo le norme D1003 e E2092, rispettivamente [39] (scheda tecnica PLA filoalfa). Le proprietà meccaniche fornite dal produttore Filoalfa sono riassunte in Tabella 2.6.

**Tabella 2.6:** Proprietà meccaniche di PLA Verde fornite da Filoalfa by Ciceri de Mondel [39] (Scheda Tecnica PLA)

Proprietà	Valore	Standard
Modulo a flessione [MPa]	3800	D790
Resistenza a trazione [MPa]	53	D882
Modulo elastico a trazione [MPa]	3600	D882
Allungamento a trazione [%]	6	D882

### 2.3 Roboze e Simplify 3D

La stampante 3D FDM utilizzata in questo studio è la Roboze One prodotta dall'omonima azienda italiana, mostrata in Figura 2.15 e presente presso il Politecnico di Torino, sede di Alessandria.

Possiede un singolo estrusore alimentato da un filo di diametro pari a 1,75 mm; la testina di estrusione è intercambiabile e il diametro dell'ugello standard di 0,4 mm. Il volume di stampa è di (X)280 x (Y) 220 x (Z) 200 mm con un piatto di stampa riscaldabile fino a 100°C. Per gli assi X e Y la movimentazione è affidata a cremagliere elicoidali in acciaio temprato e pignoni con precisione di posizionamento di 0,025 mm. Per il movimento lungo l'asse Z è presente una vite a ricircolo di sfere [40] (Roboze User Guide).

La stampante 3D è dotata di una camera di essiccazione per rimuovere l'umidità in eccesso dal filamento, regolabile a diverse temperature.

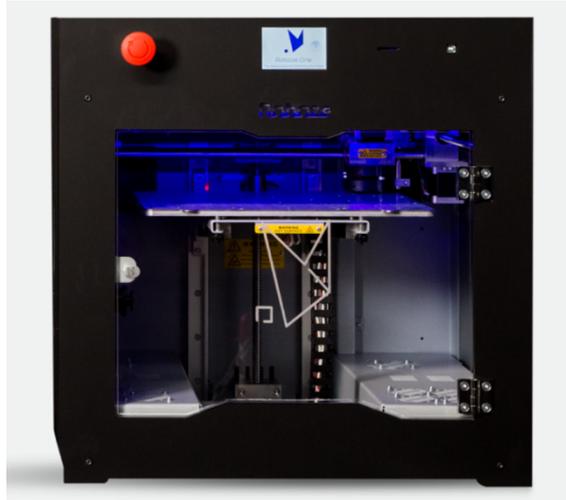


Figura 2.15: Stampante 3D Roboze One [40].

Il software di *slicing*, utilizzato in questo studio e consigliato da Roboze, è Simplify 3D. Questo *slicer* permette di impostare e regolare moltissimi parametri relativi al processo di stampa e apportare delle modifiche anche al disegno importato in formato stl cambiandone le dimensioni o suddividendolo in più parti.

Per ogni materiale e geometria si va a definire un processo di stampa nel quale si impostano le temperature del piatto e dell'estrusore, il grado di ventilazione, se necessario, la presenza o meno di supporti per l'oggetto, le velocità di stampa e molti degli altri parametri che sono stati descritti nei paragrafi precedenti, attraverso una finestra di dialogo, come quella mostrata in Figura 2.16, relativa alle impostazioni di stampa di un provino in Entwined Hemp-Filled PLA , che verranno descritte dettagliatamente nei capitoli seguenti.

Simplify 3D fornisce un'anteprima di stampa, prima della creazione del *g-code*, codice che viene inviato alla macchina; nell'anteprima è possibile visualizzare linea per linea o strato dopo strato l'avanzamento della stampa. Il software utilizza colori diversi per le velocità di stampa, che non sono costanti lungo tutto il processo di *additive*, per garantire una qualità migliore dell'oggetto. Infine, è calcolata una stima del tempo di processo, del consumo del materiale e del costo. Un'anteprima di stampa è visibile in Figura 2.17.

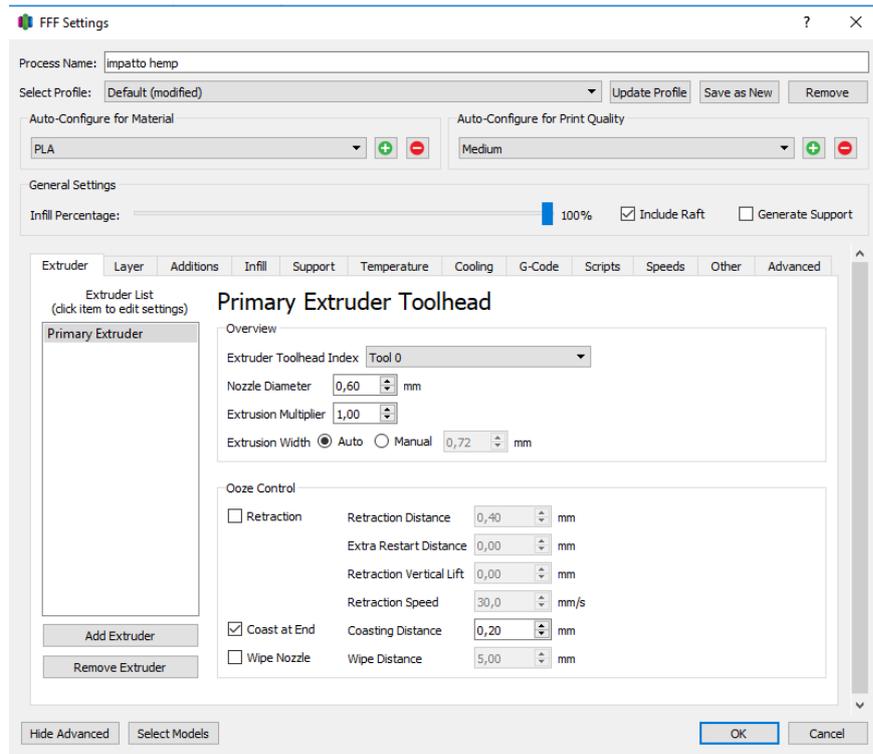


Figura 2.16: Finestra di processo di Simplify 3D relativa alle caratteristiche dell'estrusore.

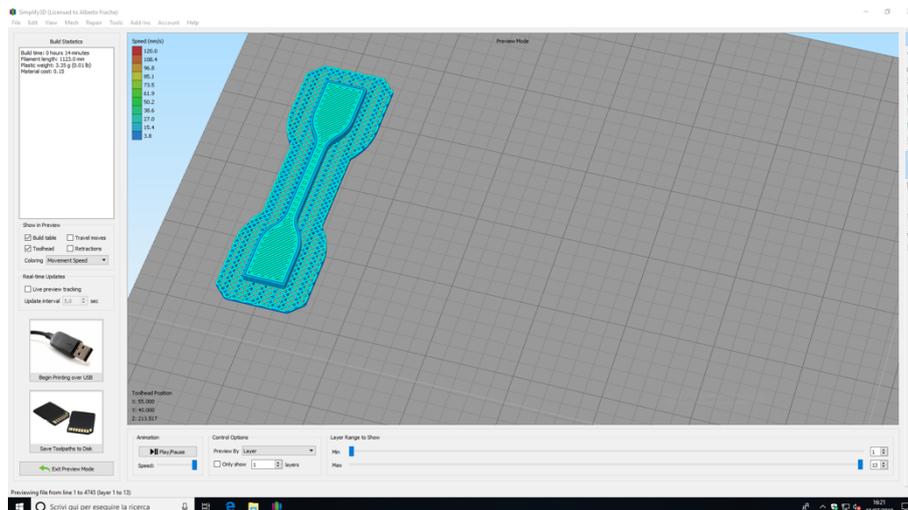


Figura 2.17: Finestra di anteprima di stampa di Simplify 3D relativa a un provino per trazione ISO 527 5A.



## Capitolo 3

### Metodi

In questo capitolo sono presentate le tecniche di caratterizzazione utilizzate per la valutazione dei materiali in esame e dei provini realizzati tramite stampa 3D, con riferimento alla tipologia di materiale investigato e alle corrispondenti condizioni di prova adottate.

#### *3.1 Caratterizzazione termica*

La caratterizzazione termica dei materiali è stata condotta per valutare il comportamento dei fili in fase di formatura, al fine di scegliere i parametri di processo più opportuni per la tecnologia di *additive manufacturing* a deposizione di filamento. In particolare, sono state effettuate un'analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC), un'analisi termogravimetrica (TGA) e un'analisi reometrica.

##### *3.1.1 Calorimetria a scansione differenziale*

L'analisi DSC è stata condotta utilizzando l'apparecchio DSC Q20 fornito da TA Instruments e interfacciato dal software Trios di TA Instruments. Lo strumento è costituito da due fornaci, una per il campione e una per il riferimento, in modo tale da misurare il flusso di calore attraverso il campione associato a transizioni di fase del materiale rispetto a un riferimento. Le informazioni che si possono ricavare riguardano le temperature di transizione, il grado di cristallinità, il calore specifico e l'endotermicità, o l'esotermicità, delle transizioni stesse. Nell'esecuzione dell'analisi vengono effettuati tre cicli successivi: il primo, di riscaldamento, per annullare la storia termica del provino, il secondo, di raffreddamento, per ottenere informazioni sulla temperatura di cristallizzazione e il terzo, nuovamente di riscaldamento, per identificare le temperature di transizione vetrosa e di fusione del materiale. Queste informazioni vengono lette su termogrammi che riportano il flusso di calore in funzione della temperatura.

La preparazione dei campioni è consistita nel pesare una quantità, di circa 8,5 mg, di ogni materiale e riporla in crogioli standard in alluminio. La massa di ogni campione è stata inserita nel software al fine di normalizzare i flussi di calore misurati rispetto alla quantità di materiale sottoposto a prova.

Tutti i cicli termici sono stati effettuati in atmosfera inerte in flusso di azoto per evitare possibili contaminazioni o fenomeni ossidativi, con rampe di riscaldamento e

raffreddamento comprese tra  $-50^{\circ}\text{C}$  e  $200^{\circ}\text{C}$  e velocità di  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Le velocità di riscaldamento e di raffreddamento sono state impostate secondo il valore standard presente in letteratura per assicurare una confrontabilità coi dati reperibili.

Dai tracciati DSC ottenuti si è determinata la temperatura di transizione vetrosa, valutata in corrispondenza dei punti di flesso di ognuno dei materiali, la temperatura di fusione in corrispondenza del picco endotermico e si sono fatte delle considerazioni sulla cristallinità, proporzionale all'area sottesa al picco di fusione, e sull'andamento delle curve ottenute, confrontandole con le informazioni fornite dalle aziende produttrici dei filamenti.

### 3.1.2 Analisi termogravimetrica

La termogravimetria è stata condotta al fine di determinare le quantità di cariche presenti all'interno dei materiali oggetto di studio; infatti, effettuando il riscaldamento del materiale fino a  $600^{\circ}\text{C}$  e quindi, portando a completa degradazione il polimero, è possibile determinare la modalità di degradazione dello stesso e la quantità di residuo solido al termine della prova, che corrisponde alla frazione di carica e additivi, principalmente inorganici, contenuti nel materiale di partenza.

Lo strumento utilizzato è un apparecchio TGA Q500 commercializzato da TA Instruments e interfacciato da Trios Software.

I campioni sono stati preparati tagliando e pesando circa 10 mg di ogni tipologia di materiale e ponendoli in crogioli di allumina da  $70\ \mu\text{l}$ . I pellet, ottenuti dai fili, sono stati essiccati in vuoto a  $70^{\circ}\text{C}$  per una notte, prima di effettuare la prova. Le curve termogravimetriche sono state registrate e normalizzate rispetto al peso iniziale dei campioni scorporando il contributo registrato con il crogiolo portacampioni vuoto. L'analisi è stata condotta in atmosfera controllata di azoto.

Per il materiale Shogun Heat Resistant PLA si è eseguita una seconda misurazione effettuando una rampa di riscaldamento fino a  $320^{\circ}\text{C}$  e poi mantenendo la prova in modalità isoterma per un'ora al fine di valutare la quantità di residuo, e determinare l'entità della carica presente all'interno di questo particolare filo.

### 3.1.3 Reometria

Il reometro ARES, prodotto da TA Instruments, a piatti piani paralleli del diametro di 25 mm, posti a una distanza di 1mm, è stato utilizzato per lo studio del comportamento reologico dei materiali polimerici in esame.

I campioni analizzati sono stati stampati a compressione, previo essiccamento dei pellet, in stufa a vuoto, per una notte alla temperatura di  $70^{\circ}\text{C}$ . Per l'ABS i dischetti sono stati stampati

a 180°C e 100 bar con un preriscaldamento di 90 secondi e un mantenimento in pressione di altri 90 secondi. Per quanto riguarda i diversi PLA considerati, sono stati stampati alla temperatura di 200°C con un minuto di preriscaldamento e un minuto di compressione a 100 bar.

Per ogni materiale è stato condotto il DSST (*Dynamic Strain Sweep Test*) alla frequenza di 10 Hz (62,8 rad/s), per determinare il regime lineare dei materiali, e il DFST (*Dynamic Frequency Sweep Test*) con una deformazione del 10 %, sufficientemente bassa per essere all'interno del regime lineare determinato con il precedente test. Le condizioni operative delle prove, adottate per le due tipologie di materiali, ABS e PLA, sono riassunte in Tabella 3.1.

**Tabella 3.1:** Condizioni di misura adottate al reometro a piatti durante le analisi sui campioni dei fili per stampa 3D.

	ABS	PLA
Temperatura [ $^{\circ}C$ ]	230	200
Livello di deformazione [%]	10	10
Velocità di rotazione [ $rad/s$ ]	0,1 ÷ 100	0,1 ÷ 100
Atmosfera	Azoto	Azoto

I dati sono stati elaborati tramite il software Orchestrator per ottenere le curve reologiche di ciascun materiale le quali rappresentano il comportamento del materiale al di fuori della testina di estrusione, vale a dire quando i fili sono depositati strato dopo strato e sono soggetti a basse velocità di deformazione. In accordo con i dati presenti in letteratura [43], secondo cui i fili a base PLA hanno un comportamento molto simile quando passano attraverso l'estrusore, a velocità di deformazione dell'ordine di  $10^4 s^{-1}$ , al contrario si notano differenze sostanziali nella processabilità per FDM correlata alle proprietà reologiche a basse velocità di deformazione.

### 3.2 Caratterizzazione composizionale e morfologica

Per valutare la composizione dei materiali studiati e, in particolare per identificarne le maggiori differenze in termini di abbondanza relativa degli additivi, è stata eseguita un'analisi spettroscopica IR in riflettanza totale attenuata (ATR). In seguito, al fine di indentificare la morfologia delle cariche presenti all'interno dei materiali in forma di filo e l'adesione tra i *layers* dei provini stampati 3D, oltre alla presenza di porosità e dei requisiti di stampa descritti precedentemente, nel capitolo 2, è stata effettuata un'analisi SEM.

### 3.2.1 FTIR-ATR

I materiali sono stati analizzati attraverso una spettroscopia IR in riflettanza totale attenuata, FTIR-ATR (*Fourier Transform Infra-Red Spectrophotometer Attenuated Total Reflectance*) con uno spettrofotometro Perkin Elmer FTIR Spectrometer Frontier. I campioni utilizzati corrispondono a quelli realizzati per le analisi reologiche in termini di dimensioni e preparazione. Le prove sono state condotte tra  $3500\text{ cm}^{-1}$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  e i dati sono stati elaborati tramite il software Spectrum.

### 3.2.2 Microscopia elettronica a scansione

L'analisi SEM è stata effettuata su provini di Shogun Heat Resistant PLA, Kyotoflex Bioflex e Entwined Hemp-Filled PLA realizzati con stampa 3D e utilizzando i parametri di processo che verranno descritti in seguito per ogni materiale. Si è osservata la superficie di frattura, avvenuta in azoto liquido, in direzione trasversale rispetto a quella di crescita del provino per evidenziare la geometria e l'interconnessione dei *beads* una volta consolidati. Lo strumento utilizzato è un microscopio elettronico a scansione Zeiss Evo 15 e le immagini sono state ottenute con l'ausilio del software SmartSEM analizzando i segnali provenienti da elettroni secondari, elettroni retrodiffusi e raggi x.

## 3.3 Caratterizzazione meccanica

Nei seguenti paragrafi sono presentate le tecniche di caratterizzazione utilizzate per la valutazione delle proprietà meccaniche dei manufatti realizzati tramite stampa 3D con indicazioni sulle modalità di preparazione dei provini e sulle condizioni di prova adottate.

### 3.3.1 Durezza

Le prove di durezza sono state eseguite su tutti i materiali in esame e il risultato ottenuto è stato utilizzato come discriminante nella scelta dei materiali su cui approfondire lo studio. I test sono stati eseguiti in accordo con la normativa ISO 868, per le materie plastiche, con un durometro Shore D per ottenere dei risultati che fossero confrontabili con quelli delle schede tecniche fornite dalle aziende TreeD Filaments e 3D-Fuel.

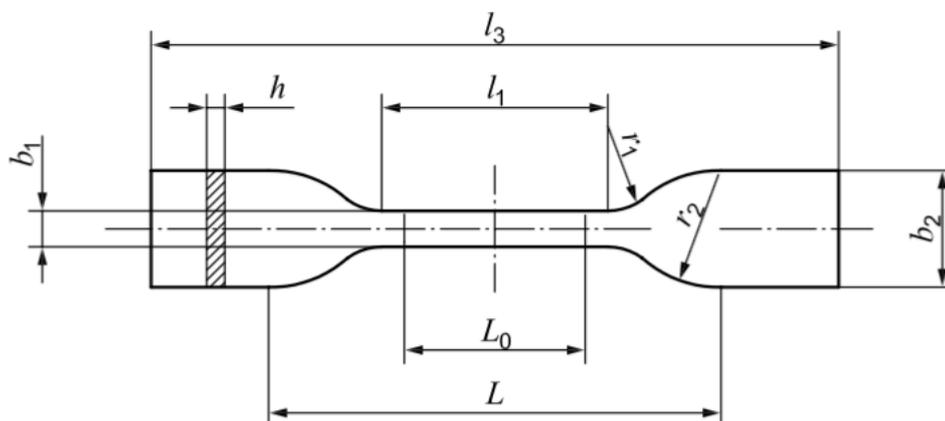
I provini, dischetti di diametro 4 mm e spessore 5 mm, sono stati realizzati per stampaggio a compressione. I fili in PLA sono stati essiccati in stufa a vuoto alla temperatura di  $70^{\circ}\text{C}$  per una notte e, successivamente, stampati a  $200^{\circ}\text{C}$  con un preriscaldamento di 3 minuti, un minuto di degasaggio e 3 minuti di compressione a 100 bar. La preparazione dei provini è visibile in Figura 3.1.



**Figura 3. 1:** Preparazione dei provini per prove di durezza Shore D. Stampo a compressione di Ecogenius PLA (rosso), Shogun Heat Resistant PLA (bianco), Pro PLA (giallo) e Wound Up coffee-Filled PLA.

### 3.3.2 Trazione statica

Le prove di trazione statica sono state condotte sui materiali Kyotoflex BioFlex, Shogun Heat Resistant PLA e su Entwined Hemp-Filled PLA in riferimento alla norma ISO 527-2 con provini del tipo 5A, mostrato in Figura 3.2 e le cui dimensioni sono riassunte in Tabella 3.2. La scelta è ricaduta su questa tipologia di provini per via delle ridotte quantità di materiale



**Figura 3.2:** Provino per prova di trazione statica ISO 527-2 / 5A.

disponibile in questa fase del lavoro e a causa del fatto che non esistano, al momento, regolamentazioni unificate per quanto riguarda il test di materiali per *l'additive manufacturing*, in particolare, per quello che concerne le tecnologie FDM.

**Tabella 3.2:** specifiche geometriche dei provini per prove di trazione statica in riferimento alla norma ISO 527/5A.

$l_3$	Lunghezza totale [mm]	$\geq 75$
$b_2$	Larghezza delle terminazioni [mm]	$12,5 \pm 1$
$l_1$	Lunghezza corpo centrale a sezione costante [mm]	$25 \pm 1$
$b_1$	Larghezza corpo centrale [mm]	$4 \pm 1$
$r_1$	Raggio minore [mm]	$8 \pm 0,5$
$r_2$	Raggio maggiore [mm]	$12,5 \pm 1$
$L$	Distanza iniziale tra gli afferraggi [mm]	$50 \pm 2$
$L_0$	Lunghezza tratto di misura [mm]	$20 \pm 0,5$
$h$	Spessore [mm]	$2 \pm 0,2$

Per Shogun Heat Resistant PLA sono stati realizzati 5 provini, per Kyotoflex BioFlex e per Entwined Hemp-Filled PLA solo 3 provini a causa della mancanza di materiale.

La direzione di crescita utilizzata è stata quella YX *flat*, mostrata in Figura 2.18. I valori dei principali parametri di stampa, che determinano le qualità estetiche e le proprietà meccaniche dei manufatti, sono l'*infill*, la *road width*, l'*air gap*, il *layer thickness* e il *raster angle*, i quali sono riportati in Tabella 3.3. L'*infill* è la percentuale di riempimento del manufatto, la *road width* rappresenta la larghezza del filo depositato, l'*air gap* è la distanza tra i *roads*, il *layer thickness* lo spessore di ogni strato prodotto e il *raster angle* è la direzione di riempimento del provino rispetto all'asse longitudinale dello stesso. Si parla di riempimento in quanto la crescita parte dalla realizzazione di due perimetri di contenimento che garantiscono una migliore finitura superficiale e dimensionale, mentre il seguente *infill* avviene in direzione inclinata a  $+45^\circ$  e  $-45^\circ$  a strati alternati.

**Tabella 3.3:** Parametri di stampa utilizzati per la realizzazione dei provini comuni a tutti i materiali

<i>Infill</i> [%]	100
<i>Road Width</i> [%] rispetto alla dimensione dell'ugello	120
<i>Air gap</i> [mm]	0
<i>Layer thickness</i> [mm]	0,2
<i>Raster angle</i>	$+45^\circ / -45^\circ$

Per ogni provino è stato necessario l'utilizzo di un *raft*, ossia un tappetino di larghezza maggiore di 4 mm, rispetto alla dimensione del provino, formato da tre *layers*, con una percentuale di riempimento del 40%, per aumentare l'adesione al piatto di stampa metallico ricoperto con nastro di carta, come suggerito da TreeD Filaments e Krom Labòro. I parametri di processo relativi a ogni materiale sono riportati in Tabella 3.4

**Tabella 3.4:** Parametri di processo, relativi ai materiali, utilizzati nella realizzazione dei provini per trazione statica.

	Shogun PLA	Entwined-Hemp	Kyotoflex
Diametro estrusore [mm]	0,4	0,6	0,4
Temperatura estrusore [°C]	195	180	200
Temperatura piatto [°C]	75	60	50
Ventilazione [%]	-	70	-
Velocità [mm/s]	40	30	40

Le prove di trazione sono state condotte con un dinamometro Instron con il metodo di trazione Ponzielli ad una velocità di 1mm/min e a una temperatura di circa 23°C (temperatura ambiente). Sulle curve sforzo-deformazione ottenute, sono state fatte alcune considerazioni riguardanti le proprietà meccaniche quali modulo elastico, deformazione e sforzo a snervamento e deformazione e sforzo a rottura.

### 3.3.3 Flessione statica

Sono state eseguite prove di flessione statica sui materiali Shogun Heat Resistant PLA, Kyotoflex Bioflex e PLA Verde.

I provini rettangolari sono stati realizzati secondo la geometria fornita dalla norma ISO 178 per prove di flessione a tre punti. Le grandezze dei provini sono riportate in Tabella 3.5.

**Tabella 3.5:** dimensioni relative ai provini per prova di flessione statica a 3 punti secondo la norma ISO 178.

Lunghezza $l$ [mm]	65
Larghezza $b$ [mm]	13
Spessore $h$ [mm]	4

Per ogni materiale sono stati realizzati 3 provini utilizzando i parametri di stampa elencati precedentemente in Tabella 3.3. e gli ulteriori parametri di processo, relativi al PLA Verde, non ancora descritto, presentati in Tabella 3.6.

**Tabella 3.6:** Parametri di processo relativi al PLA Verde Filoalfa.

<b>PLA Verde Filoalfa</b>	
Diametro estrusore [mm]	0,4
Temperatura estrusore [°C]	200
Temperatura piatto [°C]	40
Ventilazione [%]	-
Velocità [mm/s]	40

Le prove sono state condotte con un dinamometro MTS QTest10/elite, alla temperatura di circa 25°C, temperatura ambiente, con una cella di carico di 500 N e velocità di prova pari a 3 mm/min. I dati ottenuti sono stati elaborati con il software Excel e utilizzando le espressioni 3.1 e 3.2 relative al calcolo di sforzo e deformazione:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} [MPa] \quad 3.1$$

$$\varepsilon_f = \frac{600sh}{2bh^2} [\%] \quad 3.2$$

dove  $F$  è il carico applicato,  $s$  la deflessione misurata in millimetri e  $L$  la distanza tra di appoggi pari a 19mm.

### 3.3.4 Fatica a flessione

I test di fatica a flessione sono stati condotti utilizzando l'apparecchio ElectroForce 5500 della Bose- Electroforce System interfacciato al software WinTest sui materiali Shogun Heat Resistant PLA, Kyotoflex Bioflex, Entwined Hemp-Filled PLA e PLA Verde.

Le dimensioni dei provini sono state scelte in base alla capacità di carico della macchina, pari a un massimo di 200 N, e alla distanza tra gli appoggi pari a 50 mm. In Tabella 3.7 sono esplicitate le quote dei provini rettangolari utilizzati.

**Tabella 3.7:** Dimensioni dei provini rettangolari utilizzati per le prove di fatica a flessione.

Lunghezza $L$ [mm]	65
Larghezza $b$ [mm]	13
Spessore $h$ [mm]	3

Per ogni materiale sono stati realizzati 3 provini utilizzando i parametri di stampa riportati precedentemente in Tabella 3.3, 3.4 e 3.6.

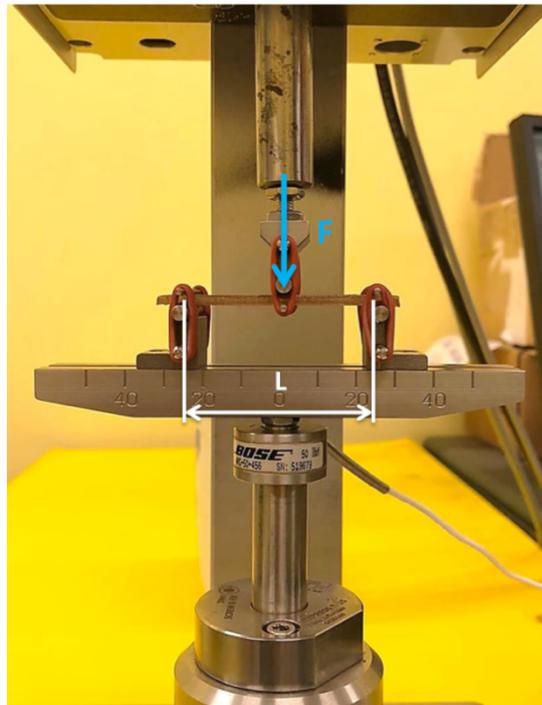
Le prove sono state condotte imponendo uno spostamento fisso, rispetto all'asse di simmetria orizzontale del provino, pari a  $\pm 1,9$  mm, dopo aver effettuato una prova preliminare, con un carico fisso di 12 N, che portava ad avere errori nella macchina e vibrazioni eccessive negli appoggi. Si è impostata una durata della prova di 100000 cicli e si è ripetuta fino al raggiungimento della rottura del provino.

Questo tipo di analisi è stata condotta in quanto, il prototipo del componente che si intende realizzare, il *sidewall*, subisce piccole deformazioni cicliche di flessione continuamente e risente particolarmente delle vibrazioni provenienti dalle irregolarità della neve. A questo proposito, si vuole valutare quanto, i materiali selezionati e il processo di *additive manufacturing*, possano essere adeguati per questo tipo di applicazione. In particolare, si vuole porre attenzione sul comportamento meccanico a fatica di provini realizzati con stampa 3D in quanto non sono presenti, in letteratura, informazioni esaustive a tal proposito.

Per ogni prova di fatica, i risultati sono stati elaborati utilizzando Excel, in particolare lo sforzo massimo applicato è stato calcolato utilizzando la Formula di Navier:

$$\sigma = \frac{3L}{2bh^2} F \quad 3.3$$

dove  $F$  è il valore del carico applicato in Newton e  $L$  la distanza tra gli appoggi, pari a 50 mm, come mostrato in Figura 3.3.



**Figura 3.3:** disposizione provino Entwined Hemp Filled PLA per flessione dinamica

L'ampiezza del ciclo di sforzo è stata calcolata come:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2} \quad 3.4$$

### 3.3.5 Impatto Izod

Le prove per valutare la resistenza all'impatto Izod sono state svolte su Shogun Heat Resistant PLA, Kyotoflex Bioflex e su PLA Filoalfa a temperatura ambiente, circa 23°C e a basse temperature, circa -20°C, per simulare il comportamento in opera del materiale, la cui applicazione finale, come *sidewall* di uno snowboard ne prevede l'utilizzo a temperature intorno a zero gradi centigradi. Per eseguire quest'ultima tipologia di prova, i campioni, sono stati immersi per circa 30 secondi in azoto liquido, montati sulla macchina ed eseguita la prova, dopo circa 25 secondi dal momento in cui sono stati rimossi dall'azoto liquido. La temperatura è stata registrata con l'ausilio di un termometro a infrarossi.

L'apparecchiatura utilizzata per questa prova è un pendolo Izod Zwick-Roell HIT25/50P dotato di una mazza da 5,5 J e collegato a un sistema di aria compressa a 6 bar per lo sgancio di quest'ultima, in accordo con la norma ISO 180/U.

I provini sono stati realizzati seguendo le dimensioni della suddetta norma ISO 180/U mostrate in Tabella 3.8.

**Tabella 3. 8:** Dimensioni relative ai provini rettangolari per prova di Impatto Izod, norma ISO 180/U.

Lunghezza, $l$ [mm]	80±2
Larghezza, $b$ [mm]	10±0,2
Spessore, $h$ [mm]	4±0,2

Sono stati sottoposti a prova 5 provini per ogni materiale, realizzati con gli stessi parametri di processo descritti nel paragrafo precedente, con direzione di impatto *edgewise-parallel* (e-p) rappresentata in Figura 3.4. Non è stato possibile realizzare provini con intaglio per la mancanza dello strumento intagliatore al momento dell'esecuzione delle prove. I dati così ottenuti non risultano confrontabili con quelli forniti dalle aziende ma sono tuttavia utili per avere un confronto relativo tra i materiali studiati tenendo presente che, anche in questo caso, per i manufatti prodotti tramite *additive manufacturing* non esistono standard unificati

e, i dati forniti dalle aziende, ove presenti, non specificano con quali metodologie abbiano ottenuto i risultati, in termini di realizzazione dei provini.

La resistenza all'impatto è stata calcolata utilizzando la seguente espressione:

$$a_{iu} = \frac{E_c}{hb} 10^3 \quad 3.5$$

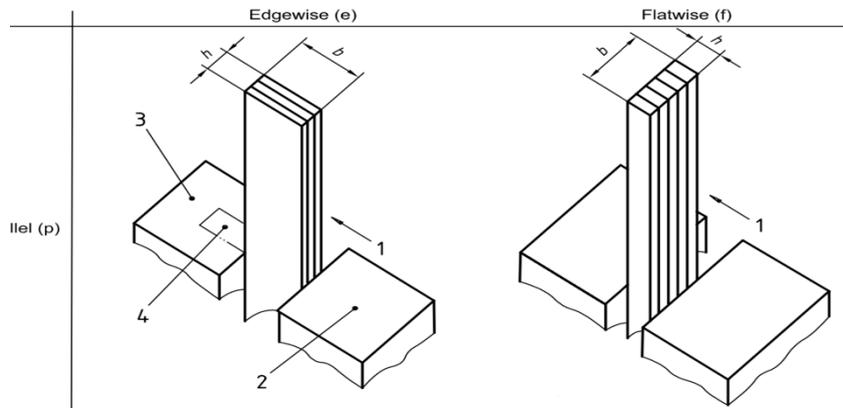


Figura 3.4: Possibili direzioni di impatto nella prova Izod ISO 180/U

dove  $a_{iu}$  è la resistenza all'impatto Izod per provini privi di intaglio (*unnotched*) espressa in  $\text{kJ}/\text{m}^2$ ,  $E_c$  l'energia cinetica misurata dal pendolo.

### 3.4 Assorbimento d'acqua

I *sidewall* degli snowboard sono componenti che lavorano a stretto contatto con la neve e, quindi, in presenza costante di umidità, ghiaccio e acqua. Il PLA mostra comportamento igroscopico di per sé e l'ABS, con il quale vengono realizzati i *sidewall*, presenta un valore di assorbimento di acqua pari all'1%. Per queste ragioni sono state condotte prove di assorbimento di acqua a temperatura ambiente su tutti i materiali considerati in questo studio, in accordo con la norma ISO 62 del 2008 che valuta la quantità di acqua assorbita da un materiale attraverso lo spessore.

Per valutare se la forma e il processo di stampa 3D influissero significativamente sui risultati, sono stati considerati 3 provini, con 2 geometrie differenti, per ogni tipo di materiale:

- Segmenti di filo per stampa 3D di lunghezza  $25 \pm 1$  mm;
- Dischetti di diametro pari a 20 mm e spessore 1mm, realizzati per stampa a compressione.

Inoltre, per Shogun Heat Resistant PLA sono stati realizzati dei provini di geometria quadrata, secondo la norma ISO 294-3, con lato di 60 mm e 1mm di spessore, realizzati tramite stampa 3D, con la stessa metodologia descritta precedentemente, per valutare l'influenza del processo sull'assorbimento di acqua, in quanto *l'additive manufacturing* restituisce, come maggior difetto nei manufatti, una porosità interna maggiore rispetto ad un materiale solido.

Tutti i provini sono stati essiccati in vuoto a 50°C per 24 ore, e lasciati raffreddare in stufa; dopodiché si è misurata la massa in mg, a temperatura ambiente, circa 26°C e 49% di umidità. I provini (filo e dischetti) dello stesso materiale sono poi stati immersi in 500 ml di acqua demineralizzata per 24 ore, separati dai provini di forma quadrata, perché di dimensioni maggiori rispetto alla capacità del contenitore.

Infine, dopo aver estratto i provini dall'acqua e averli asciugati con della carta assorbente, per rimuovere il liquido in eccesso, si è effettuata nuovamente la misura della massa e si è calcolata la percentuale di acqua assorbita da ogni provino come:

$$C = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad 3.6$$

Dove  $m_1$  è la massa del campione a temperatura ambiente, dopo 24 ore di essiccamento e,  $m_2$ , la massa del campione dopo 24 ore in acqua a temperatura ambiente. Infine, si è fatta la media dei valori ottenuti per ogni materiale.

### *3.5 Rivestimento in cera d'api*

Sul materiale Shogun Heat Resistant PLA si è deciso di depositare un rivestimento a base di cera d'api per valutare una possibile soluzione che potesse migliorarne l'idrofobicità e, quindi, la resistenza a contatto prolungato con la neve.

Nello studio condotto da Monica Oliveira Reis et al [41], vassoi realizzati con un *blend* di TPS (Thermoplastic Starch) e PLA sono stati ricoperti, per immersione, in una soluzione contenente cera d'api, analoga a quella utilizzata in un'altra ricerca, volta a sviluppare un rivestimento edibile per dare brillantezza alla frutta [42]. Il rivestimento, pur presentando deboli interazioni con il PLA, verificate con analisi a spettroscopia infrarossa, ha dimostrato un'adesione sufficiente alla superficie dei vassoi riducendone l'igroscopicità.

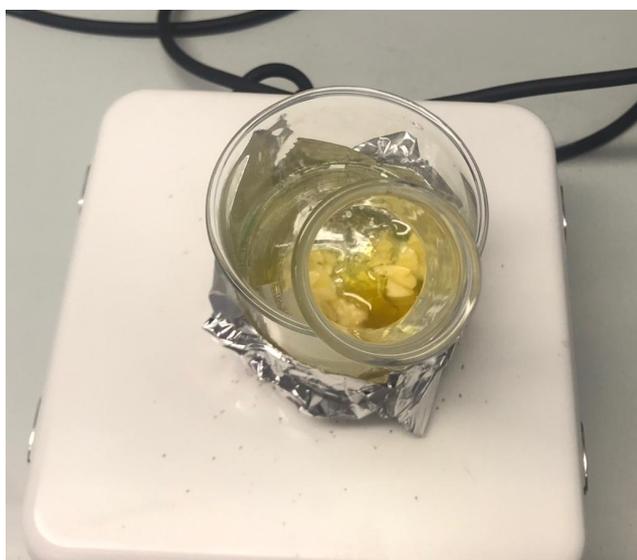
Per la realizzazione di questo rivestimento si è utilizzata cera d'api vergine proveniente da Castelnuovo Don Bosco, azienda agricola Busto, etanolo e Tween 80 nelle quantità indicate in Tabella 3.9. La cera è stata fusa a bagnomaria ad una temperatura compresa tra 70°C e

90°C; questa fase del processo è mostrata in Figura 3.5. La cera è stata unita, mescolando continuamente, alla soluzione di etanolo e Tween 80 mantenuta ad una temperatura di circa 50°C, fino al raggiungimento di una soluzione semitrasparente dal colore e colore tendente al giallo.

**Tabella 3.9:** Quantità di cera d'api, etanolo e Tween 80 per la realizzazione della soluzione di rivestimento [41] modificata.

Cera d'api [g]	5
Etanolo [g]	100
Tween 80 [% rispetto alla cera] (g)	25 (1,46)

I provini, di dimensioni analoghe a quelli realizzati con stampa 3D per l'assorbimento d'acqua, al fine di ottenere dati confrontabili (60 x 60 x 1 mm), sono stati immersi nella soluzione per circa 5 secondi e poi lasciati ad asciugare all'aria, a temperatura ambiente, per 5 giorni. Questi provini sono stati sottoposti successivamente alla prova per verificarne l'assorbimento di acqua e valutare un eventuale cambiamento del comportamento in opera.



**Figura 3.5:** Step di fusione a bagnomaria della cera d'api.



## Capitolo 4

### Risultati e discussione dei dati sperimentali

Nel seguente capitolo sono riportati i dati relativi alla caratterizzazione termica, composizionale, reologica e morfologica dei materiali; è poi discusso il comportamento meccanico dei provini realizzati tramite FDM e l'influenza di un rivestimento a base di cera d'api sull'assorbimento d'acqua di provini stampati 3D.

#### 4.1 Caratterizzazione termica

##### 4.1.1 Calorimetria a scansione differenziale

L'analisi DSC è stata la prima caratterizzazione termica eseguita sui fili per FFF di Treed Filaments e 3D Fuel. Le curve calorimetriche ottenute consentono di determinare principalmente la temperatura di transizione vetrosa dei materiali, ma anche la temperatura di fusione e di cristallizzazione in fase di raffreddamento, ove presente una frazione cristallina.

Il primo filo preso in considerazione è stato Performance ABS di Treed Filaments, in quanto materiale di confronto per l'applicazione finale. Dall'analisi del terzo ciclo DSC, riportato in Figura 4.1, ovvero la seconda rampa di riscaldamento, si ricava una temperatura di transizione vetrosa pari a  $107,48^{\circ}\text{C}$ , ben lontana dalla temperatura di estrusione consigliata dall'azienda, pari a  $200\text{-}230^{\circ}\text{C}$ , che permette di ottenere proprietà reologiche del materiale appropriate alla deposizione e al consolidamento dei *beads*. L'ABS, essendo un materiale completamente amorfo, non mostra una temperatura di fusione precisa, quindi la temperatura scelta per il processo non può fare riferimento a quest'ultima ma gode di un intervallo molto ampio compreso tra la temperatura di transizione vetrosa e quella di inizio degradazione che verrà analizzata attraverso i dati TGA.

Per quanto riguarda i materiali a base PLA, il primo ad essere sottoposto ad analisi DSC è Ecognius PLA, il cui tracciato calorimetrico è riportato in Figura 4.2. La temperatura di transizione vetrosa si registra a  $56,6^{\circ}\text{C}$ , corrispondente al valore fornito dall'azienda, compreso tra i  $55^{\circ}\text{C}$  e i  $60^{\circ}\text{C}$ . La temperatura di fusione, pari a  $152^{\circ}\text{C}$ , risulta essere superiore a quella fornita da TreeD Filaments di  $135^{\circ}\text{C}$ .

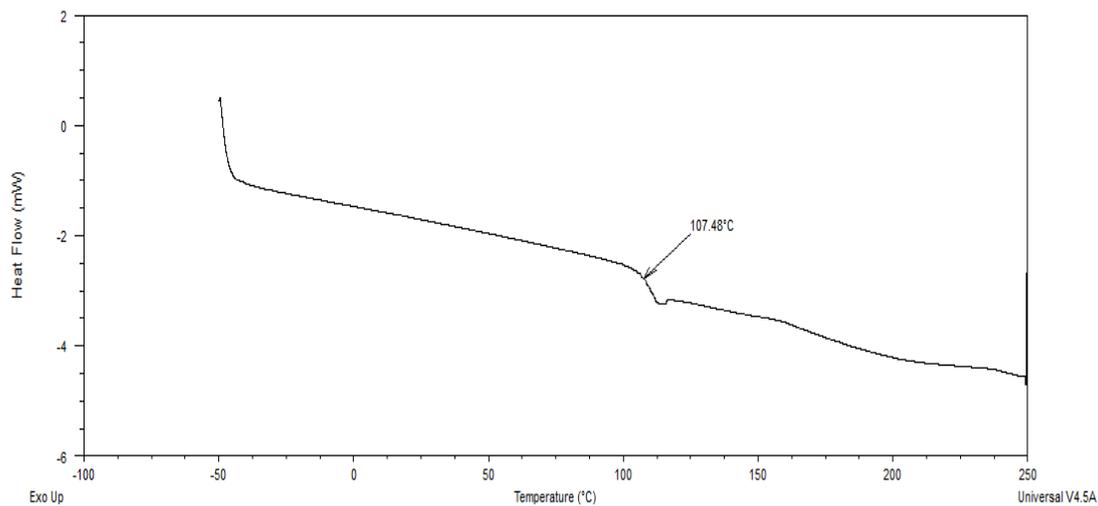


Figura 4.1: Tracciato DSC relativo al secondo ciclo di riscaldamento di Performance ABS.

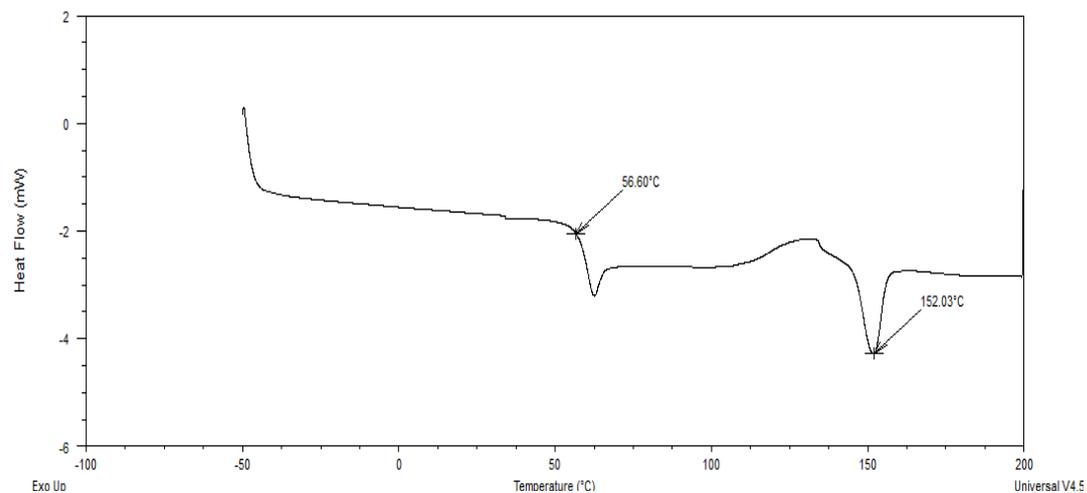
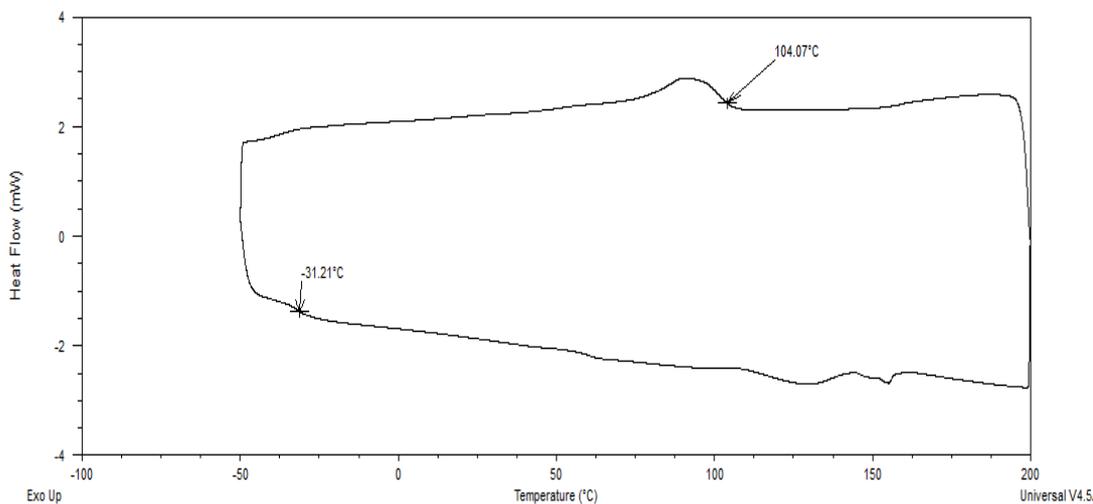


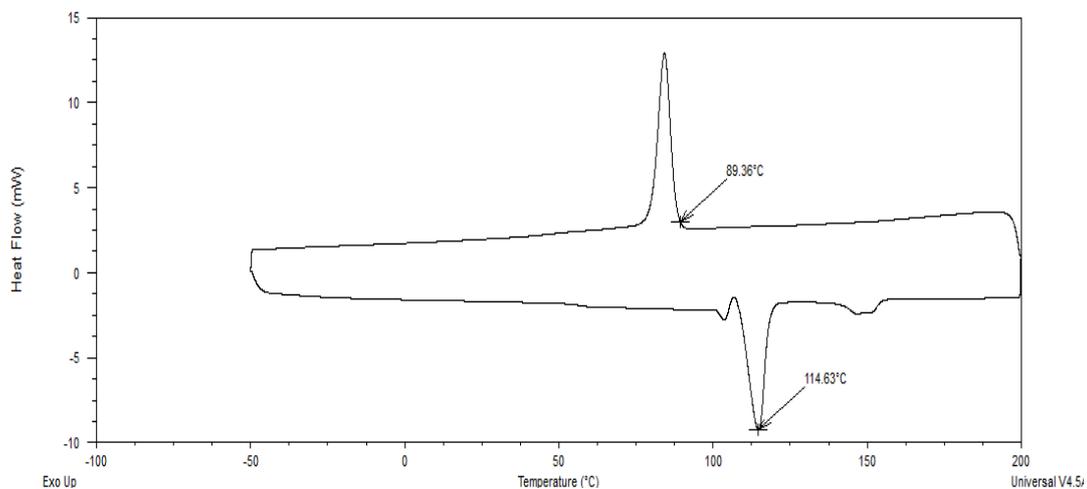
Figura 4.2: Tracciato DSC relativo al secondo ciclo di riscaldamento di Ecogenius PLA

In Figura 4.3 è mostrato il tracciato DSC relativo al ciclo di raffreddamento e al secondo ciclo di riscaldamento di Kyotoflex Bioflex di Treed Filaments. Questo materiale presenta una temperatura di transizione vetrosa pari a  $-31^{\circ}\text{C}$  che riflette la presenza di un elastomero in grado di mantenere il materiale in uno stato gommoso anche a temperatura ambiente. In corrispondenza di  $104^{\circ}\text{C}$ , al raffreddamento, si trova il punto di *onset* della cristallizzazione di questo materiale.

La Figura 4.4 mostra il tracciato calorimetrico di Shogun Heat Resistant PLA, prodotto da TreeD Filaments, il quale presenta il picco endotermico di fusione in corrispondenza di  $114,6^{\circ}\text{C}$  e l'inizio della cristallizzazione a circa  $90^{\circ}\text{C}$ , in fase di raffreddamento. Questo comportamento rivela la presenza di cariche all'interno del materiale che ne modificano il comportamento termico rispetto al PLA Standard.



**Figura 4.3:** Tracciato DSC relativo al ciclo di raffreddamento e al secondo ciclo di riscaldamento di Kyotoflex Bioflex



**Figura 4.4:** Tracciato DSC relativo al primo ciclo di raffreddamento e al secondo ciclo di riscaldamento di Shogun Heat Resistant PLA.

In Figura 4.5 e 4.6 sono mostrati rispettivamente i grafici DSC relativi a Buzzed Beer-Filled PLA e Pro PLA, entrambi prodotti da 3D Fuel. Il PLA con l'aggiunta di scarti della produzione della birra presenta temperatura di transizione vetrosa pari a circa  $60^{\circ}\text{C}$  e il massimo del picco di fusione in corrispondenza di  $150^{\circ}\text{C}$ . Si evidenzia, nel primo ciclo di riscaldamento, una temperatura di transizione vetrosa per Pro PLA pari a  $56^{\circ}\text{C}$ .

In corrispondenza del ciclo di raffreddamento, mostrato in Figura 4.7, si vede chiaramente un picco esotermico di cristallizzazione con punto di inizio a  $130^{\circ}\text{C}$  e, nel riscaldamento successivo, il comportamento è quello di un materiale semicristallino a tutti gli effetti con temperatura del picco di fusione pari a  $175^{\circ}\text{C}$ .

Questi dati sono in accordo con quanto fornito da 3D Fuel nella scheda tecnica; inoltre l'aver eseguito due cicli di riscaldamento ha consentito di simulare il processo di ricristallizzazione dato dal *post annealing* suggerito da 3D Fuel.

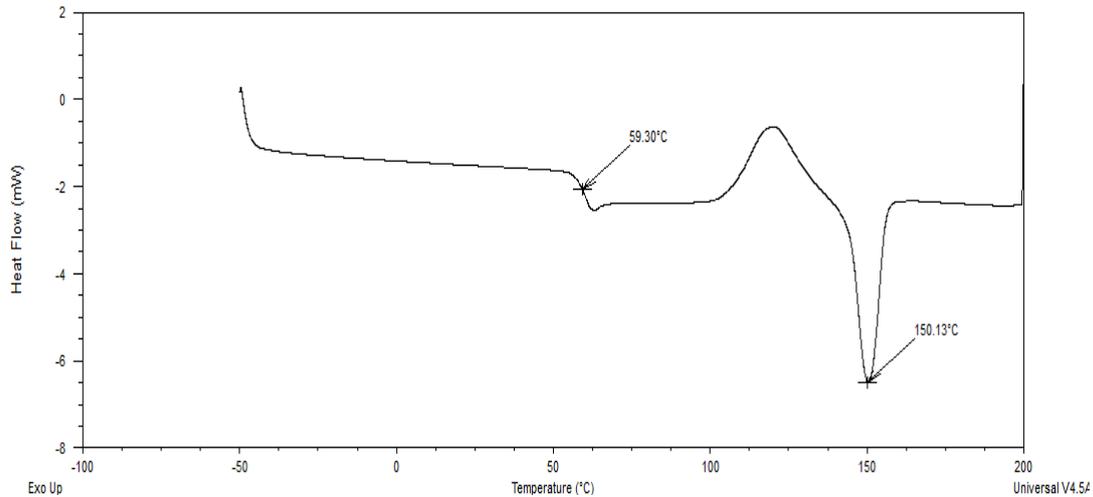


Figura 4.5: Tracciato DSC relativo al secondo ciclo di riscaldamento di Buzzed Beer-Filled PLA

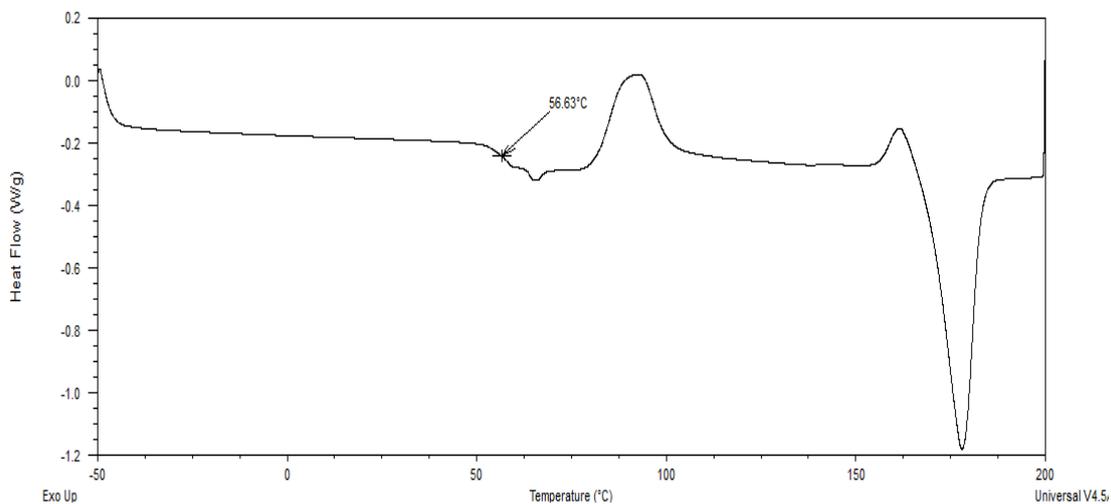
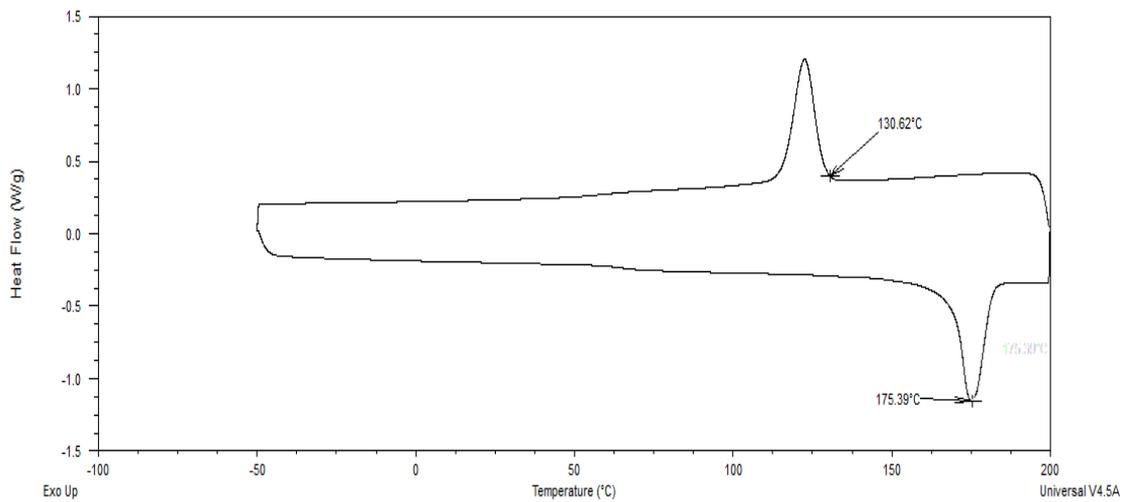


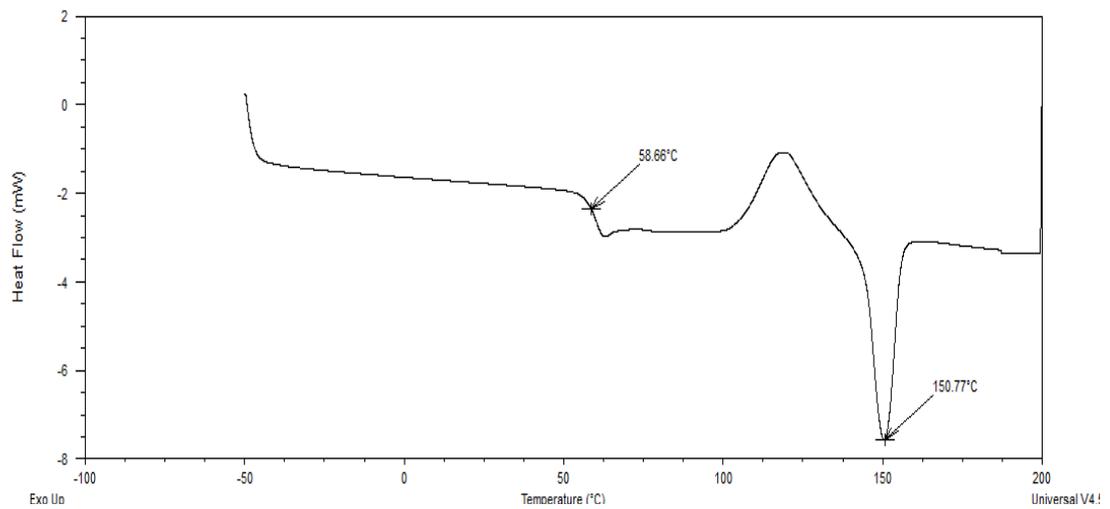
Figura 4.6: Tracciato DSC relativo al primo ciclo di riscaldamento di Pro PLA

Gli ultimi tracciati DSC realizzati e riportati in Figura 4.8 e 4.9 riguardano Entwined Hemp-Filled PLA e Wound Up Coffee Filled PLA, entrambi distribuiti da 3D Fuel; il PLA che contiene della canapa mostra una temperatura di transizione vetrosa pari a 58,60°C e il picco di fusione in corrispondenza dei 150°C. Wound Up Coffee-Filled PLA mostra temperatura di transizione vetrosa pari a 59,9°C e temperatura di fusione pari a 151°C, quindi si discosta solo di un grado centigrado rispetto ai risultati di Entwined Hemp-Filled PLA.

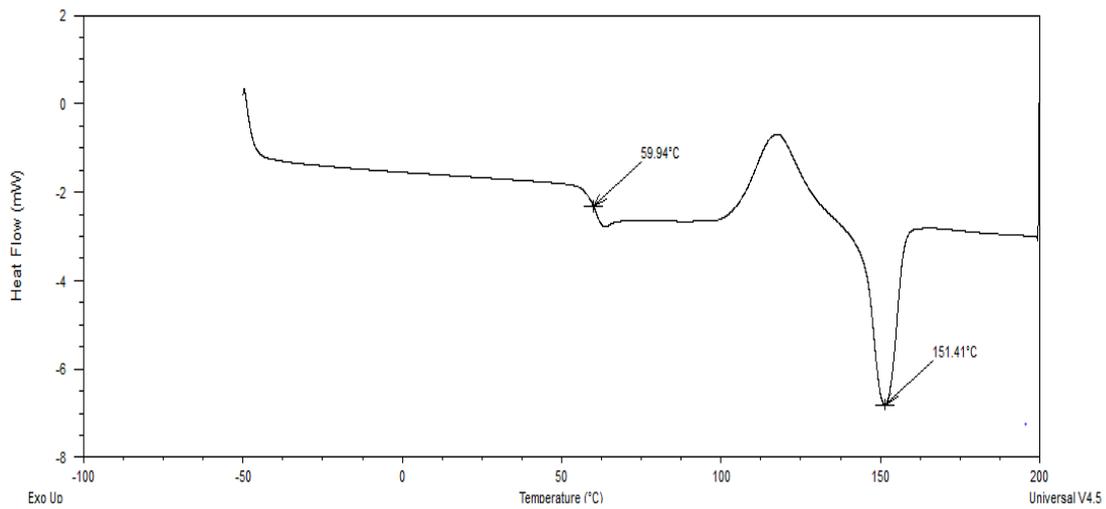
Tutti i fili prodotti da 3D Fuel e contenenti delle cariche di origine naturale hanno mostrato un comportamento molto simile con differenze minime mostrate in Figura 4.10, nella quale sono messi a confronto Buzzed Beer-Filled PLA, Entwined Hemp-Filled PLA e Wound Up Coffee-Filled PLA.



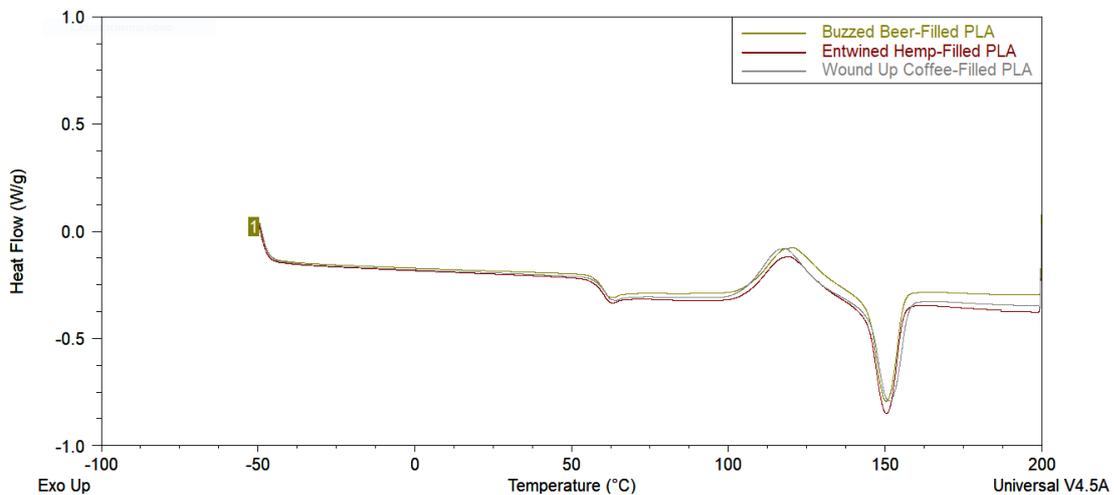
**Figura 4.7:** Tracciato DSC relativo al ciclo di raffreddamento e al secondo ciclo di riscaldamento di Pro PLA



**Figura 4.8:** tracciato DSC relativo al secondo ciclo di riscaldamento di Entwined Hemp-Fille PLA



**Figura 4.9:** tracciato DSC relativo al secondo ciclo di riscaldamento di Wound Up Coffee-Filled PLA



**Figura 4.10:** Tracciati DSC relativi ai fili per FDM 3D Fuel.

#### 4.1.2 Analisi termogravimetrica

I tracciati ottenuti dall'analisi TGA permettono di individuare la temperatura di inizio degradazione termica del materiale, la temperatura a cui la velocità di degradazione è massima e la frazione in massa delle cariche presenti all'interno dei fili per FDM.

Per Performance ABS, il cui tracciato TGA è riportato in Figura 4.11, la temperatura di inizio degradazione in atmosfera inerte è di 395°C e non presenta cariche rinforzanti inorganiche,

in quanto il residuo a 600°C è minore del 2% in peso rispetto alla massa del campione iniziale.

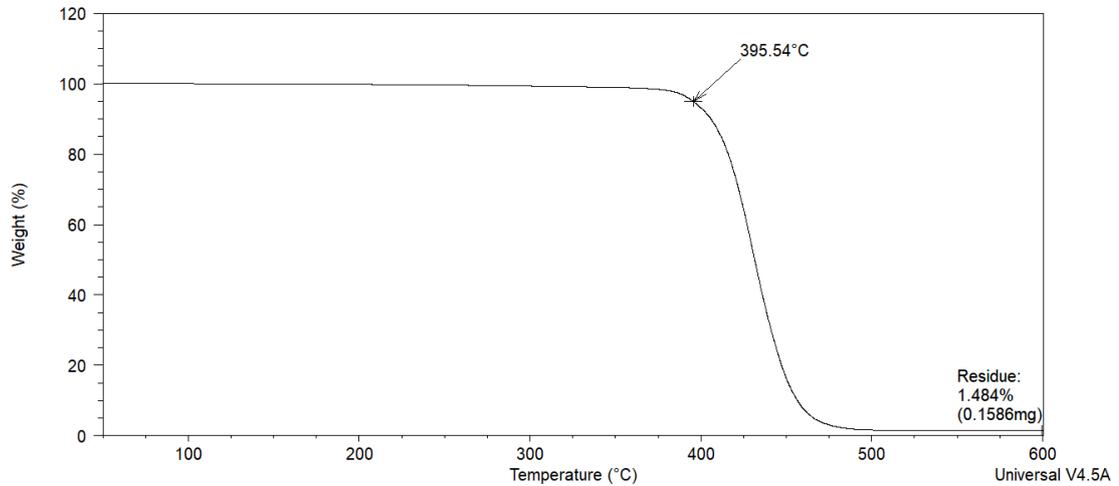


Figura 4.11: Tracciato TGA ottenuto dall'analisi di Performance ABS

Dalla curva DTG, riportata in Figura 4.12, ovvero la derivata della curva TGA, si evince che la massima velocità di degradazione è raggiunta intorno ai 430°C, temperatura molto lontana dalle condizioni di processo normalmente adottate, nonostante si tratti di risultati ottenuti in un'atmosfera non ossidante.

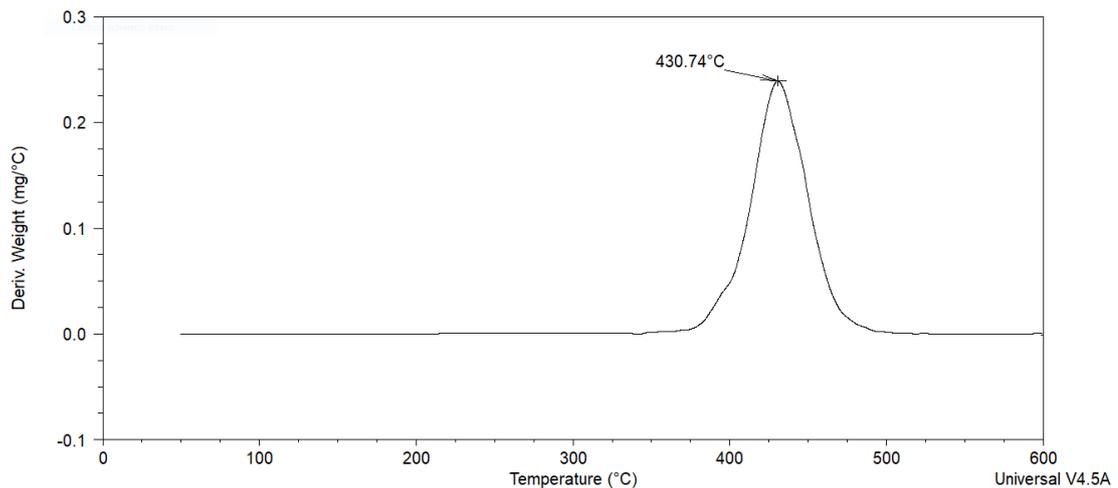


Figura 4.12: Curva DTG relativa all'analisi di Performance ABS.

La curva TGA, riportata in Figura 4.13, mostra come la temperatura di inizio degradazione termica per Ecogenius PLA sia minore di circa 80°C rispetto a quella di un ABS e si attesti intorno ai 315°C, corrispondenti alla perdita del 5% in peso del campione ( $T_{5\%}$ ), la quale, in accordo con dati presenti in letteratura, è una misura della stabilità termica di un materiale [43]. La massima velocità di degradazione, che avviene in un unico step, si ha ad una temperatura di circa 370°C, mostrato in Figura 4.14. Anche Ecogenius PLA non mostra

residui significativi al termine dell'analisi a 600°C, pari al 1,6% della massa del campione iniziale.

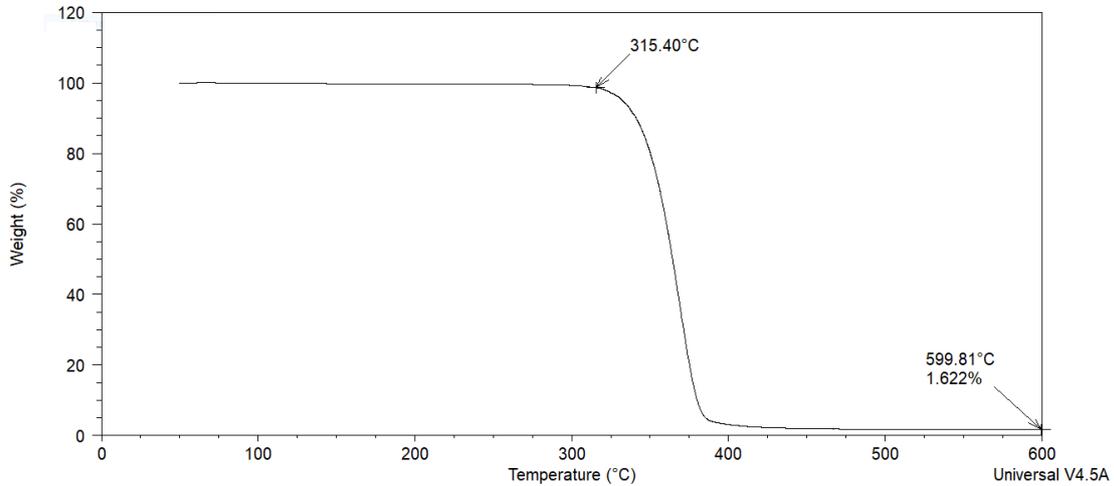


Figura 4.13: Tracciato TGA ottenuto dall'analisi di Ecogenius PLA

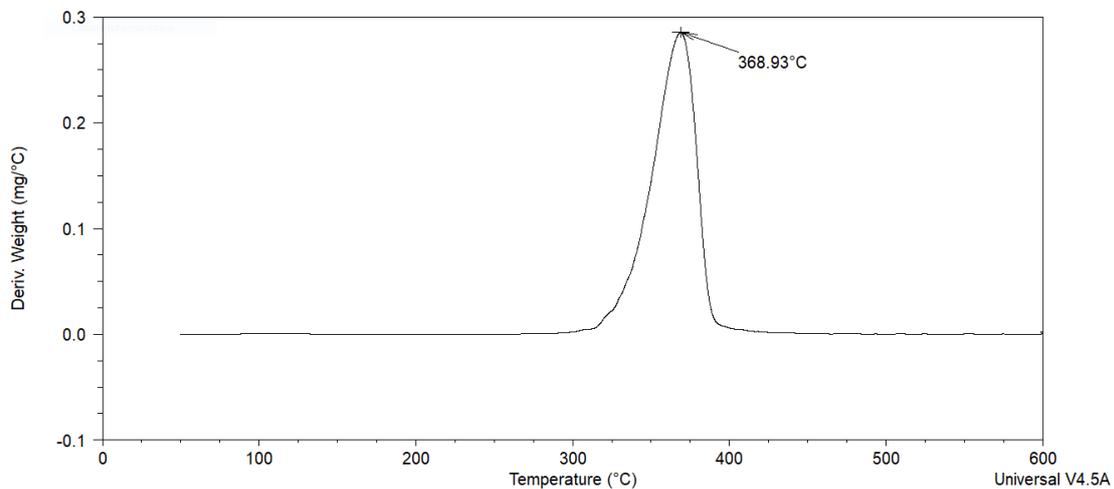


Figura 4.14: Curva DTG relativa all'analisi di Ecogenius PLA

Il terzo materiale di Treed Filaments sottoposto alla misura termogravimetrica è Kyotoflex Bioflex, il cui tracciato TGA è riportato in Figura 4.15; da questa curva è visibile come la degradazione non avvenga in un unico step ma la prima perdita di peso pari al 5% della massa iniziale avviene intorno ai 340°C dopo di che si ha un cambio di pendenza della curva in corrispondenza dei 373°C, inoltre Kyotoflex Bioflex presenta un residuo a 600°C pari al 28% in peso del campione iniziale, il che conferma la presenza di cariche al suo interno che non subiscono termodegradazione alle temperature considerate.

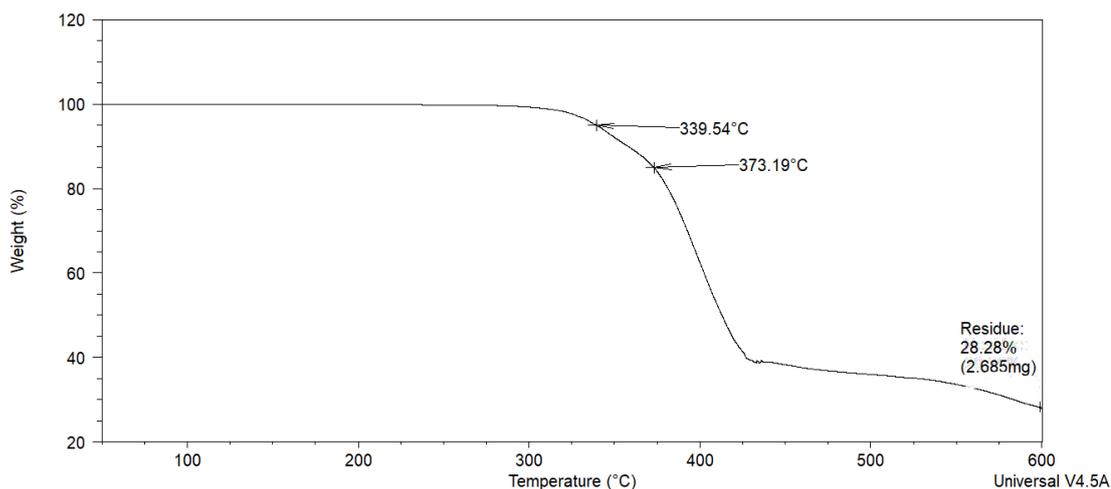


Figura 4.15: Tracciato TGA ottenuto dall'analisi di Kyotoflex Bioflex

Dal tracciato DTG, riportato in Figura 4.16, si ha la conferma che la degradazione termica avvenga in due fasi, nella prima comincia a degradare il PLA e nella seconda la componente elastomerica del materiale rilevabile dai due picchi della curva in derivata

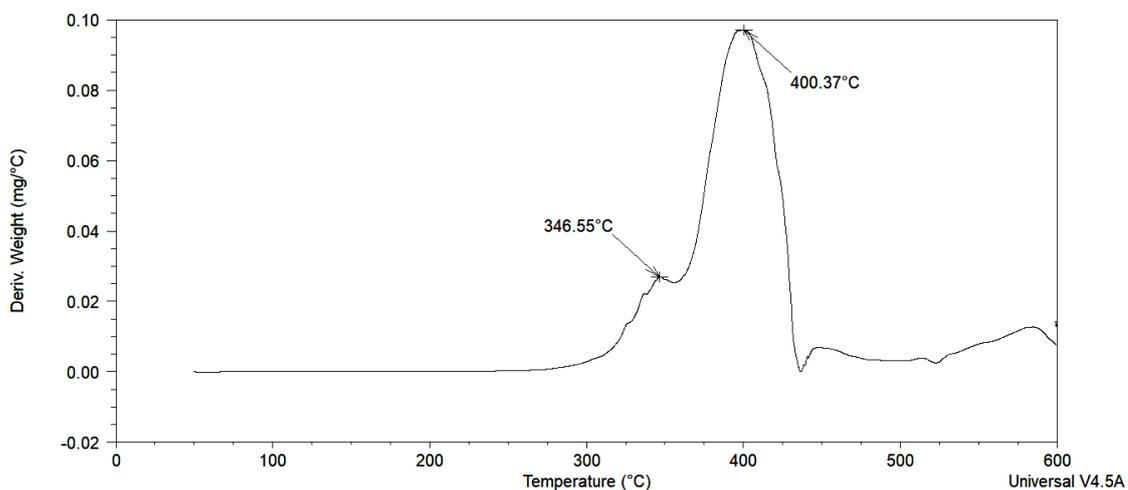


Figura 4.16: curva DTG relativa all'analisi di Kyotoflex Bioflex

L'ultimo materiale di TreeD Filaments investigato è Shogun Heat Resistant PLA che mostra nella curva TGA, riportata in Figura 4.17, un andamento analogo a Kyotoflex Bioflex per quanto riguarda il meccanismo di degradazione in due step, confermato dalla DTG, visibile in Figura 4.18. La temperatura di inizio degradazione termica di questo materiale a 326°C e produce un residuo a 600°C pari al 17% della massa iniziale del campione, rivelando la presenza di filler, probabilmente inorganici.

Per investigare la natura delle cariche presenti all'interno di Shogun Heat Resistant PLA, si è fatta una seconda misurazione TGA, effettuando un riscaldamento da 50°C a 320°C e poi mantenendo in isoterma il campione per 30 minuti. Il residuo ottenuto è stato poi analizzato con la spettroscopia infrarossa, i cui risultati verranno discussi nei seguenti paragrafi.

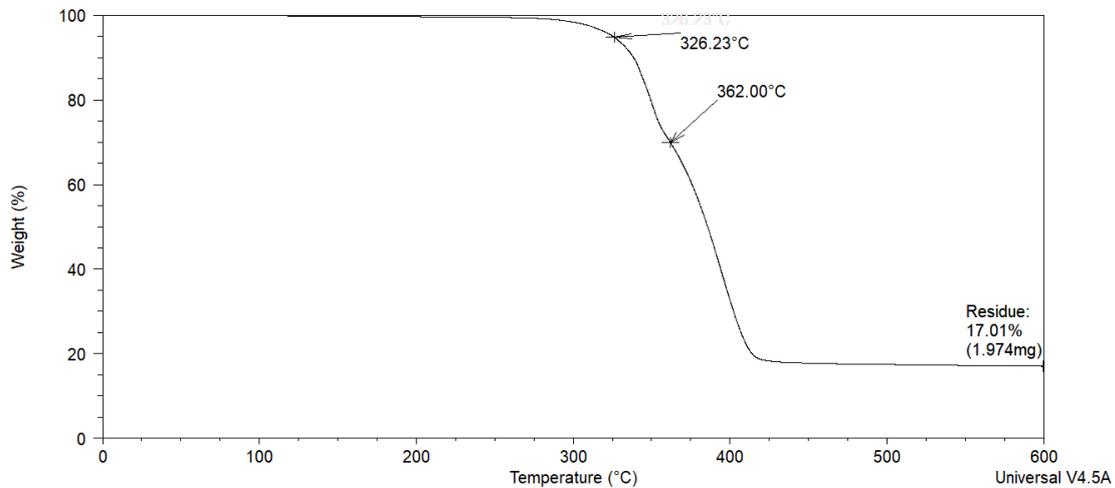


Figura 4.17: Tracciato TGA ottenuto dall'analisi di Shogun Heat Resistant PLA

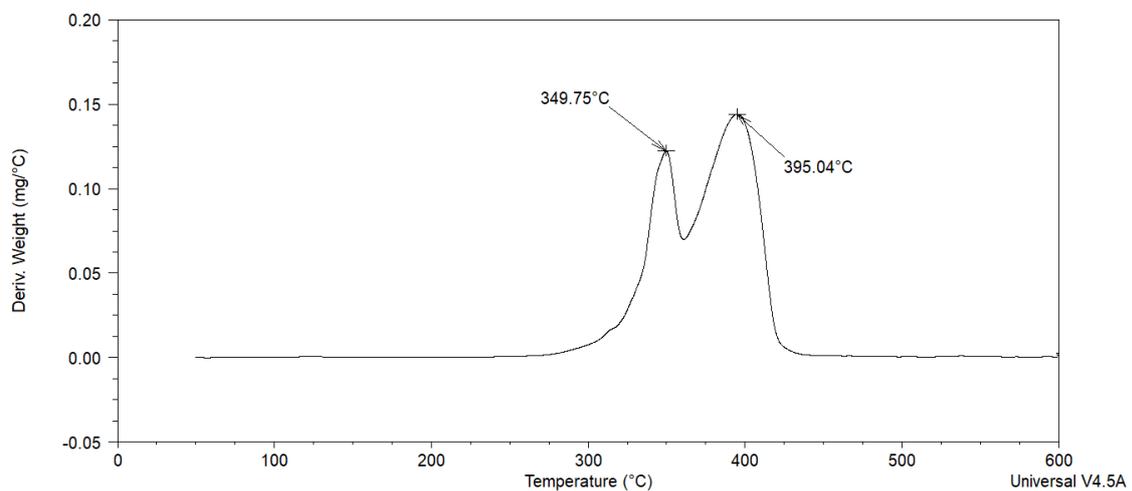
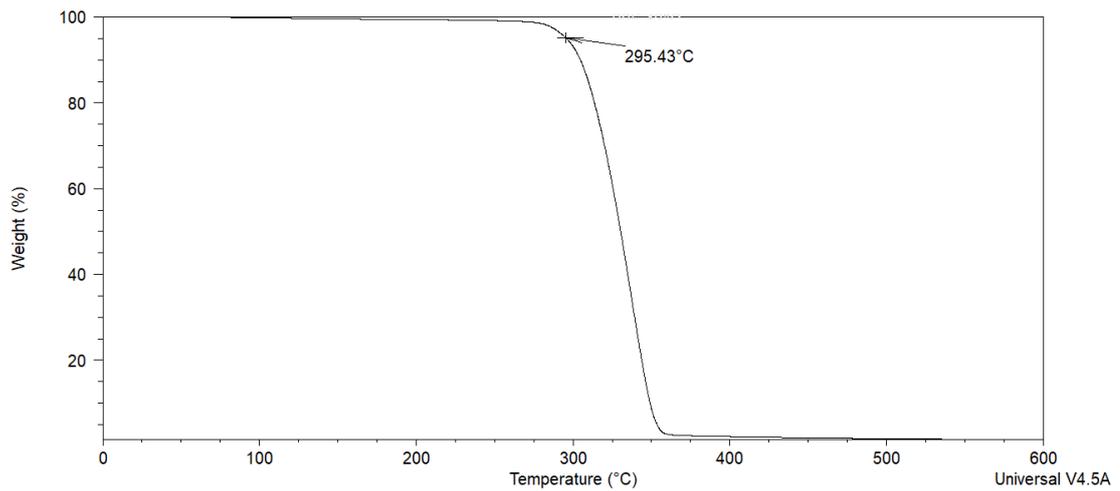
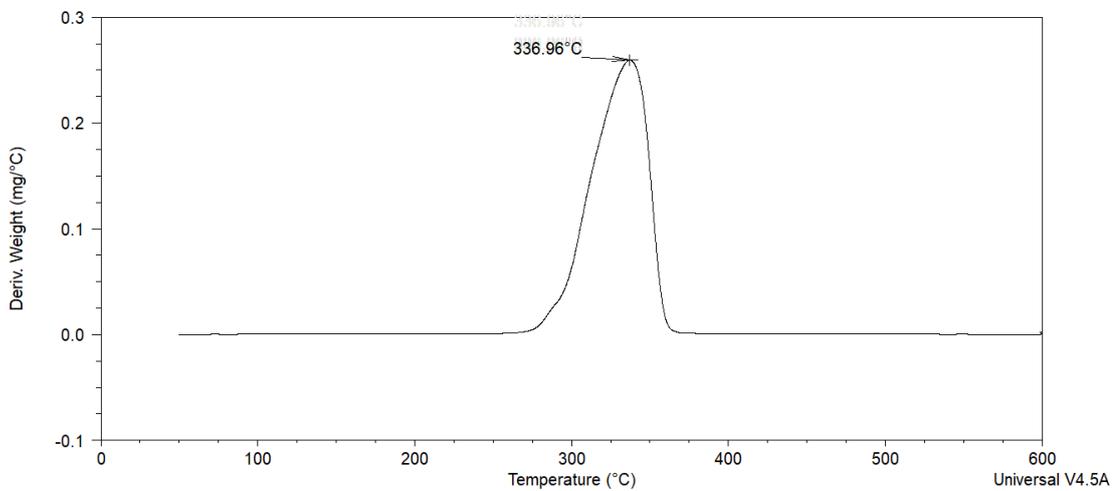


Figura 4.18: Curva DTG relativa all'analisi di Shogun Heat Resistant PLA

Il primo dei materiali di 3D Fuel sottoposto ad analisi termogravimetrica è stato Buzzed Beer-Filled PLA, il cui tracciato è riportato in Figura 4.19. Si evince che la temperatura di inizio degradazione è di 295°C e questa tipologia di filo risulta essere completamente degradato a circa 360°C non mostrando alcun residuo al termine della misura. La temperatura alla quale Buzzed Beer-Filled PLA presenta la massima velocità di degradazione, estrapolata dalla curva in derivata di Figura 4.20, è di 337°C.



**Figura 4.19:** Tracciato TGA ottenuto dall'analisi di Buzzed Beer-Filled PLA



**Figura 4.20:** Curva DTG relativa all'analisi di Buzzed Beer-Filled PLA

Il Secondo materiale di 3D Fuel analizzato è stato Pro PLA, il quale ha mostrato un particolare meccanismo di cristallizzazione nelle analisi DSC condotte. In Figura 4.21 è riportato il tracciato TGA di Pro PLA, il quale mostra l'inizio della degradazione, a singolo meccanismo, a 315°C e non presenta alcun residuo significativo al termine della prova. La massima velocità di degradazione, in atmosfera inerte, per questo materiale si ha a 364°C, come mostrato in Figura 4.22. Da queste prove possiamo capire come non siano presenti cariche all'interno del materiale che ne modifichino le proprietà in modo significativo ma si ipotizza la presenza di nucleanti per garantire la ricristallizzazione con un processo di ricottura.

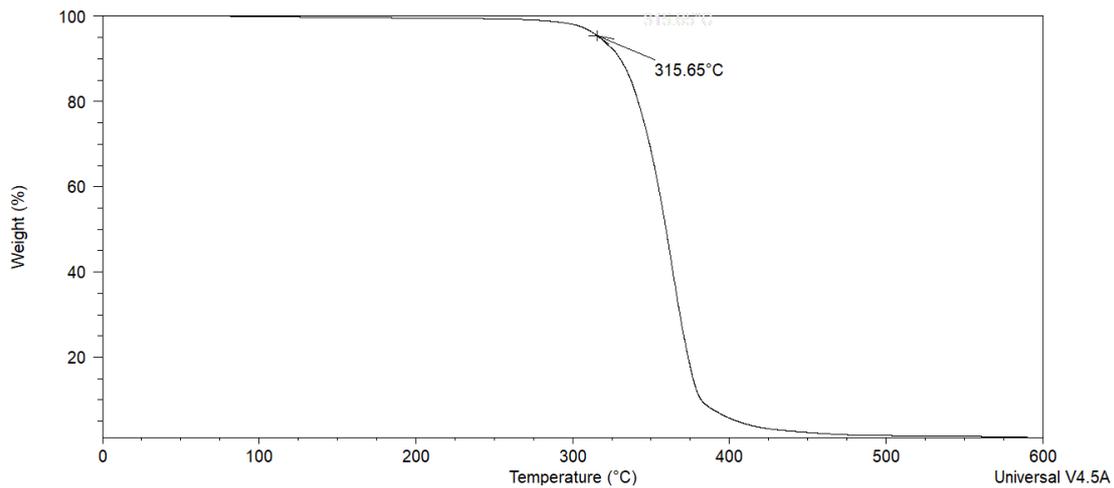


Figura 4.21: Tracciato TGA ottenuto dall'analisi di Pro PLA

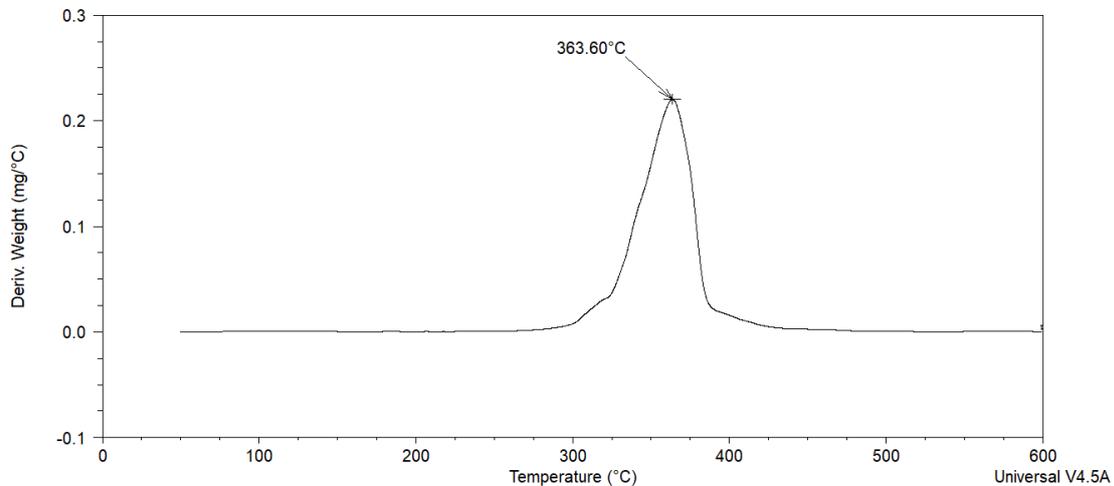
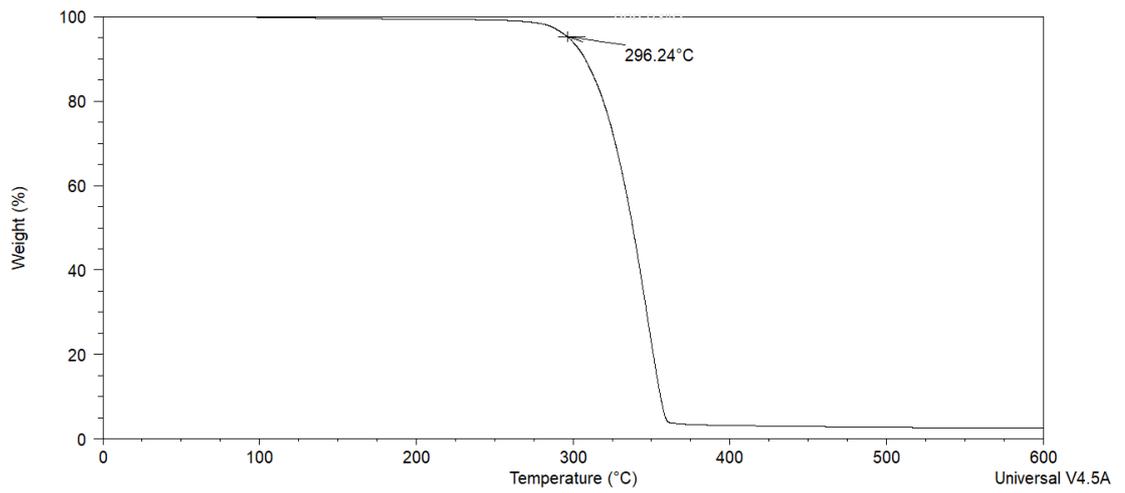


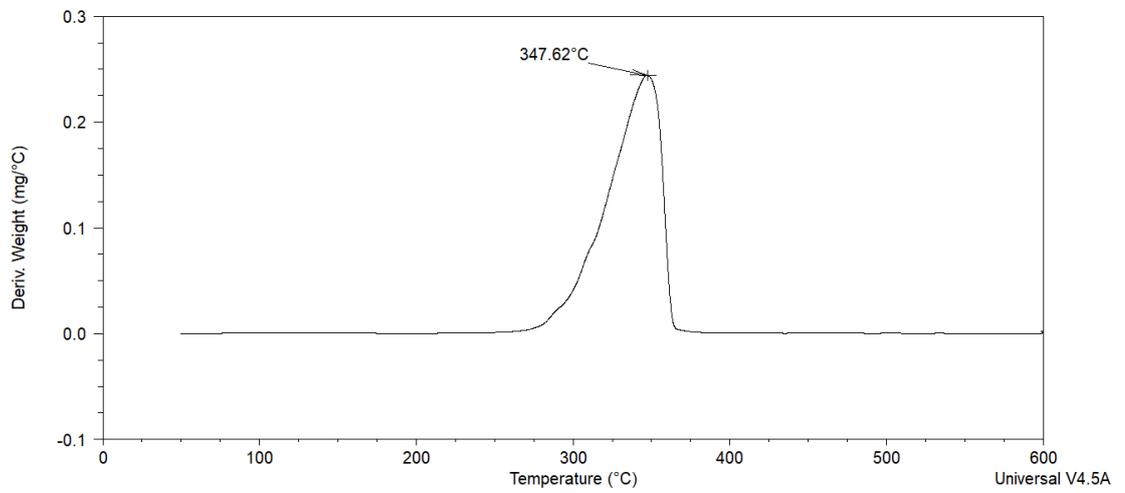
Figura 4.22: Curva DTG relativa all'analisi di Pro PLA

In Figura 4.23 è riportato il tracciato TGA relativo all'analisi effettuata su Entwined Hemp-Filled PLA, che mostra l'inizio della degradazione a  $296^{\circ}\text{C}$  e non si registrano residui superiori al 2% a  $600^{\circ}\text{C}$ . Dalla curva DTG relativa allo stesso materiale, in Figura 4.24, si evince che a  $347^{\circ}\text{C}$  si ha la massima velocità di degradazione.

L'ultimo materiale in forma di filo per FDM di 3D Fuel considerato in questo studio è Wound Up Coffee-Filled PLA la cui curva TGA è riportata in Figura 4.25 e la relativa derivata in Figura 4.26. Questo materiale realizzato con gli scarti della lavorazione del caffè mostra un singolo meccanismo di degradazione che inizia a  $323^{\circ}\text{C}$  e possiede la massima velocità di degradazione alla temperatura di  $365^{\circ}\text{C}$  senza presentare un residuo a  $600^{\circ}\text{C}$  superiore al 2% in peso, in quanto il materiale risulta completamente degradato a circa  $360^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 4.23:** Tracciato TGA ottenuto dall'analisi di Entwined Hemp-Filled PLA



**Figura 4.24:** Curva DTG relativa all'analisi di Entwined Hemp-Filled PLA

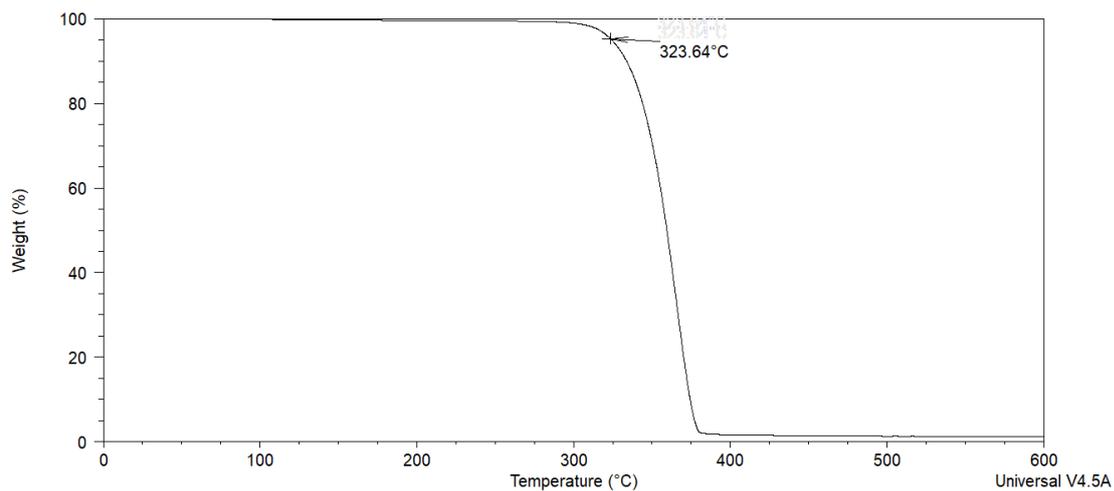


Figura 4.25: Tracciato TGA ottenuto dall'analisi di Wound Up Coffee-Filled PLA

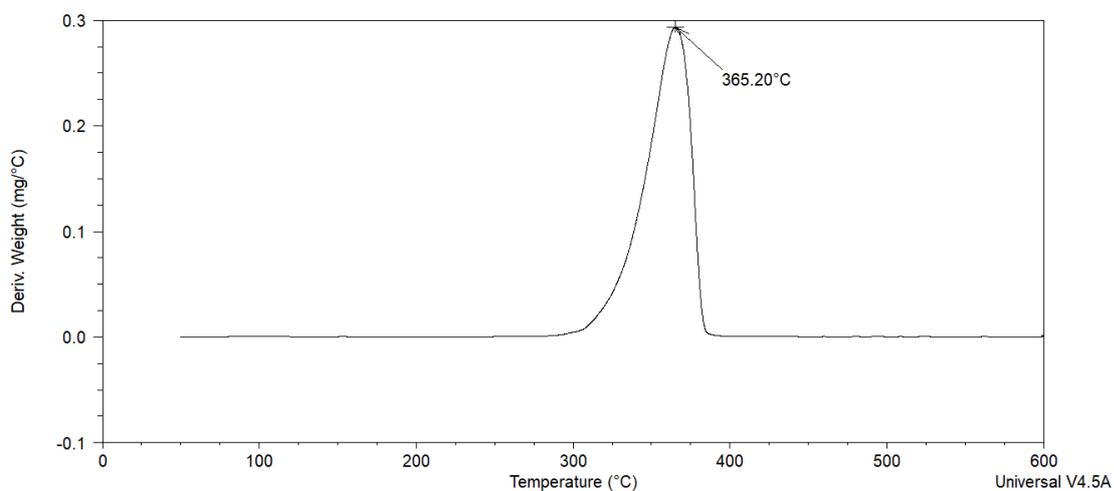


Figura 4.26: Curva DTG relativa all'analisi di Wound Up Coffee-Filled PLA

Di seguito, in Tabella 4.1 sono riportati per confronto tra tutti i materiali presi in considerazione, le temperature caratteristiche di transizione vetrosa ( $T_g$ ), di fusione ( $T_f$ ), di cristallizzazione ( $T_c$ ) e di degradazione ( $T_{5\%}$ ) insieme alla percentuale di residuo a 600°C.

Dai dati riportati nella suddetta tabella si possono fare alcune considerazioni sulle tipologie di filamento in PLA analizzate in quanto risulta evidente che i valori non siano confrontabili con quelli dell'ABS, maggiori di circa 50°C.

Per quanto riguarda le temperature di transizione vetrosa, si aggirano tutte intorno ai 55-60°C, come riportato nelle schede tecniche di TreeD Filaments, 3D Fuel e in letteratura [43], fatta eccezione per Kyotoflex Bioflex che, come già detto, possiede una quantità di elastomero tale da conferirgli una  $T_g$  molto inferiore agli altri PLA; tuttavia, per quanto riguarda le temperature di fusione, Shogun Heat-Resistant PLA, risulta inferiore rispetto agli altri nonostante questa dovrebbe essere una formulazione in grado di resistere meglio alle alte temperature, intorno ai 90°C secondo i valori riportati nella scheda tecnica di TreeD

Filaments; quindi, la temperatura di fusione è superiore ai 90°C, tuttavia si discosta in negativo di circa 40°C rispetto agli altri filamenti. Tuttavia, è interessante notare come la temperatura di inizio degradazione sia tra le più alte registrate. Questo comportamento può essere dovuto ad un peso molecolare differente del PLA o al fatto che questo filamento sostanzialmente sia un copolimero e la presenza di cariche minerali ne alteri il comportamento a fusione.

**Tabella 4.1:** Temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), Temperatura di fusione ( $T_f$ ), temperatura di cristallizzazione ( $T_c$ ), Temperatura alla perdita del 5% in peso ( $T_{5\%}$ ), residuo a 600°C dei materiali studiati.

<b>Materiale</b>	<b><math>T_g</math> [°C]</b>	<b><math>T_f</math> [°C]</b>	<b><math>T_c</math> [°C]</b>	<b><math>T_{5\%}</math> [°C]</b>	<b>Residuo [%]</b>
Performance ABS	107,5	-	-	395,5	<2
Ecogenius PLA	56,6	152,0	-	315,4	<2
Kyotoflex Bioflex	-31,2	155,0	104,0	339,5	28,3
Shogun Heat Resistant PLA	55,0	114,6	89,4	326,2	17,0
Buzzed Beer-Filled PLA	59,3	150,1	-	295,43	<2
Pro PLA	56,6	175,4	130,6	315,6	<2
Entwined Hemp-Filled PLA	58,7	150,8	-	296,43	<2
WoundUp Coffee-Filled PLA	59,9	151,4	-	323,4	<2

Per quanto riguarda i fili profotti da 3D Fuel, presentano tutti caratteristiche molto simili in termini di temperatura di transizione vetrosa e di fusione, con una differenza di 25°C nella temperatura di fusione di Pro PLA; i meccanismi di degradazione sono analoghi per i quattro materiali investigati, tuttavia Wound Up Coffee-Filled PLA mostra una temperatura di inizio degradazione superiore di circa 30°C a quella di Entwined Hemp-Filled PLA e Buzzed Beer-Filled PLA probabilmente data dal fatto che le cariche di origine naturale, canapa e birra, comincino a degradare prima rispetto al caffè in quanto il comportamento e le temperature registrate dall'analisi DSC risultano praticamente sovrapponibili, identificando la presenza della medesima matrice di PLA.

#### 4.1.3 Reometria

Come introdotto nel capitolo precedente, lo studio sulla reologia dei materiali investigati è stato svolto utilizzando un reometro a piatti piani del diametro di 25 mm, in controllo di frequenza, per analizzare il materiale a basse velocità di deformazione e valutarne il comportamento in regime viscoelastico lineare.

In Figura 4.27 sono riportate le curve viscosimetriche relative a Performance ABS di TreeD Filaments eseguite a 230°C e 10% di deformazione. Il grafico mostra l'andamento della viscosità complessa in funzione della frequenza e i moduli elastico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) in funzione della stessa. Il comportamento dei moduli è identificabile col modello di Maxwell che si attende solitamente per polimeri puri, per i quali  $G' \sim \omega^2$  e  $G'' \sim \omega^1$  a basse frequenze, il comportamento è simile quindi a quello di un liquido viscoso.

In accordo con i dati forniti dalle curve TGA possiamo affermare che Performance ABS non contiene una sostanziale quantità di cariche. Non siamo in grado di effettuare comparazioni dirette con i PLA presi in considerazione in quanto le misure sono state effettuate a temperature diverse per garantire la fusione del materiale e evitare l'insorgere di degradazione termomeccanica durante la prova.

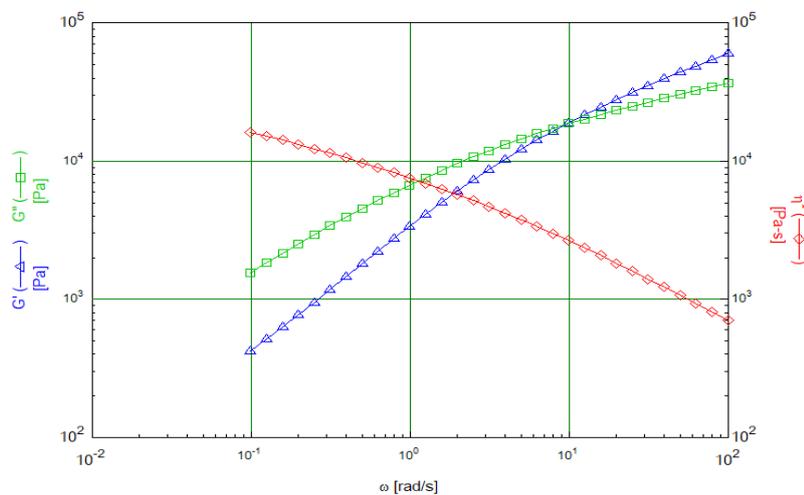


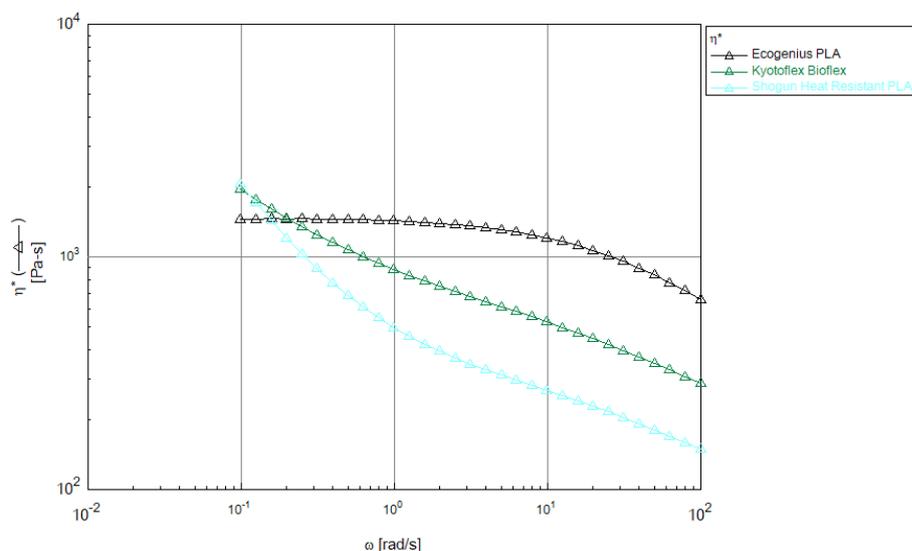
Figura 4.27: Curve reologiche di Performance ABS.

Per quanto riguarda i PLA studiati nel presente lavoro di tesi, le curve reologiche di Ecogenius PLA, Kyotoflex Bioflex e Shogun Heat Resistant PLA, prodotti da TreeD Filaments, sono messe a confronto in Figura 4.28.

Ecogenius PLA mostra comportamento Newtoniano fino a poco meno di 10 rad/s mentre gli altri due materiali non mostrano la presenza del plateau newtoniano nell'intervallo di frequenze prese in considerazione e la viscosità diminuisce rapidamente all'aumentare della velocità di deformazione esibendo un comportamento *shear-thinning* molto accentuato.

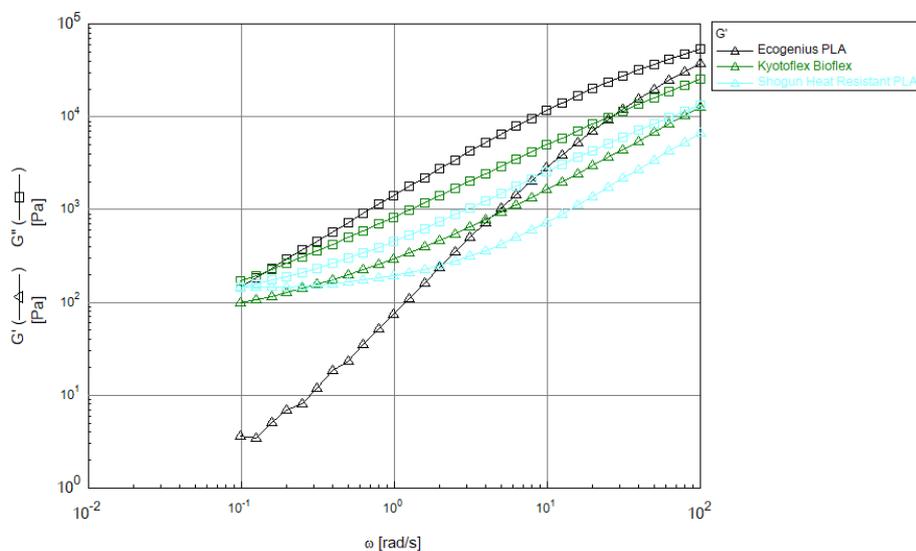
Dalle analisi termogravimetriche condotte si è verificata la presenza di cariche e additivi per Ecogenius Bioflex e per Shogun Heat resistant PLA nelle percentuali 28,3% e 17% rispettivamente, confermate dal fatto che a valori di frequenza molto bassi, 0,1 rad/s, le suddette bioplastiche mostrano valori di viscosità maggiori rispetto al PLA colorato Ecogenius. Tuttavia, a frequenze maggiori le viscosità decrescono rapidamente al di sotto del valore di Ecogenius suggerendo una grande quantità di additivi, i quali, avendo

solitamente dimensioni molto piccole, rispetto alla dimensione media delle macromolecole di cui è costituito il polimero entro il quale si trovano disperse, danno come effetto quello di abbassare il peso molecolare apparente del sistema e quindi causare una diminuzione della viscosità rispetto al polimero puro. Inoltre, un andamento delle curve di viscosità complessa di questo tipo potrebbe indicare una maggior ramificazione delle catene polimeriche a parità di peso molecolare della matrice di PLA utilizzata.



**Figura 4.28:** Confronto tra le curve reologiche di Ecogenius PLA, Kyotoflex Bioflex e Shogun Heat Resistant PLA prodotti da TreeD Filaments

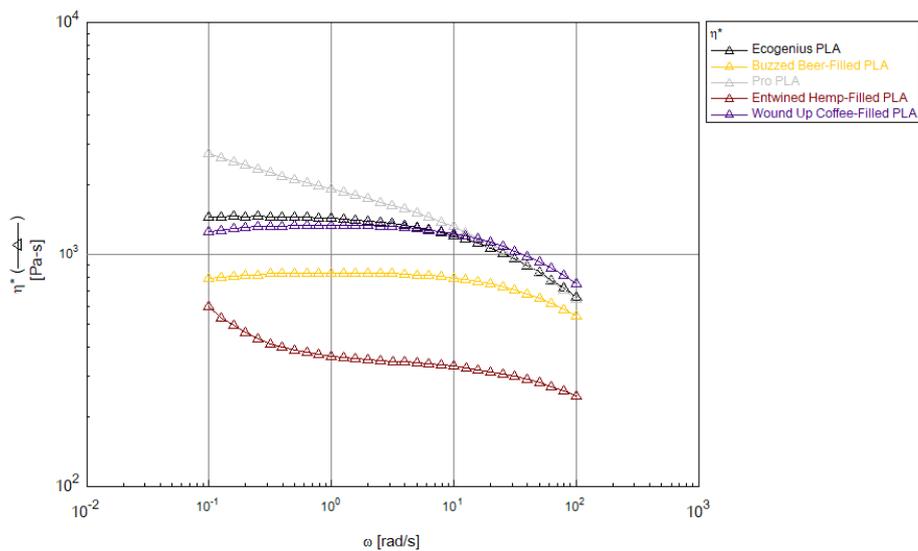
In Figura 4.29 sono riportate le curve relative ai moduli  $G'$  (*storage modulus*) e  $G''$  (*loss modulus*) per Ecogenius PLA, Kyotoflex Bioflex e Shogun Heat Resistant PLA. Per Ecogenius PLA il comportamento è quello di un liquido viscoso per il quale si può applicare il modello di Maxwell, già introdotto per Performance ABS, nel quale  $G' \sim \omega^2$  e  $G'' \sim \omega^1$  alle



**Figura 4.29:** Confronto tra le curve relative ai moduli dei filamenti TreeD Filaments

basse frequenze; al contrario, Shogun Heat Resistant PLA e Kyotoflex Bioflex, mostrano una marcata elasticità e una dipendenza dei moduli dalla frequenza minore, tendente a perdere il comportamento terminale. Questo è indice della quantità consistente di additivi presenti in queste bioplastiche in forma di filo per FDM, i quali conferiscono al fuso un comportamento *solid-like* dovuto al fatto che le cariche, all'interno del polimero, si organizzano in strutture semi tridimensionali che tendono a rallentare il rilassamento delle catene polimeriche.

Per quanto riguarda i materiali di 3D Fuel, il confronto con Ecogenius PLA è riportato in Figura 4.30 nella quale è visibile il comportamento della viscosità complessa in funzione della frequenza per valori compresi tra 0,1 e 100 rad/s.



**Figura 4.30:** Confronto tra le curve reologiche di Ecogenius PLA e i fili prodotti da 3D Fuel.

Wound Up Coffee-Filled mostra un comportamento analogo a quello di Ecogenius con un plateau newtoniano fino a circa 10 rad/s. Si osserva un comportamento analogo, ma traslato a viscosità minori, per Buzzed Beer-Filled PLA. Un Comportamento non Newtoniano più marcato si presenta per Pro PLA e per Entwined Hemp Filled PLA con valori di viscosità che si scostano di circa un ordine di grandezza.

A parità di matrice di PLA, Wound Up Coffee-Filled PLA risulta avere la carica di caffè dispersa in modo più uniforme rispetto a Buzzed Beer Filled nonostante, osservando il colore, sembrerebbe il contrario, poiché la curva reologica è traslata verso l'alto e tende a ricongiungersi nel tratto caratterizzato da un comportamento *shear-thinning*; si deve tener presente che in Buzzed Beer Filled PLA, la carica proveniente dalle lavorazioni della birra potrebbe essere in forma liquida e, quindi, non contribuire significativamente ad un aumento della viscosità ma solamente avere la funzione di colorante che, in quanto additivo può causare una diminuzione della viscosità rispetto al polimero puro.

Pro PLA è il filo che mostra un significativo aumento della resistenza al taglio alle basse frequenze e un comportamento *shear thinning* più accentuato che può essere dovuto al fatto che questo filo presenti un peso molecolare maggiore rispetto al PLA standard; nonostante non sia stato possibile determinarne il valore per i materiali in esame, dall'analisi termogravimetrica non emergono frazioni di cariche rinforzanti significative che possano giustificare un comportamento di questo tipo.

I seguenti grafici riportati in Figura 4.31 e 4.32 illustrano il confronto tra *storage modulus* e *loss modulus*, rispettivamente, per i materiali di 3D Fuel allo scopo di valutare le differenze che intercorrono tra questi e il PLA Ecogenius di Treed Filaments, preso come standard per questo studio.

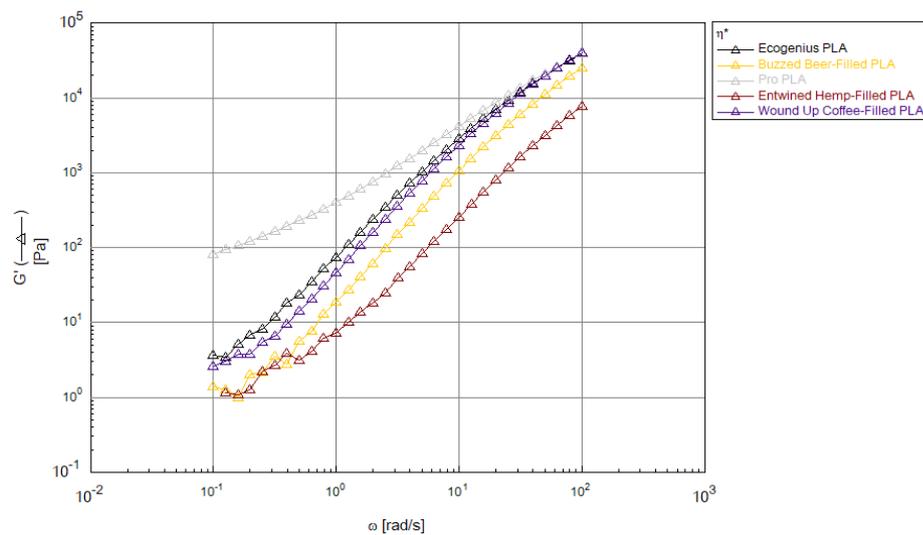


Figura 4.31: Confronto tra moduli elastici Ecogenius e fili 3D Fuel

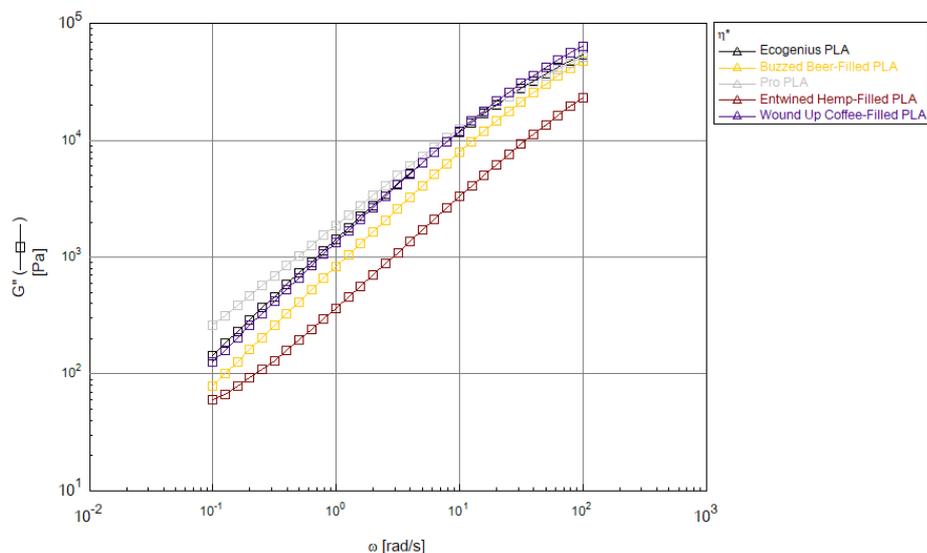


Figura 4.32: Confronto tra i moduli di dissipazione dei fili di 3D Fuel

La componente elastica, legata all'energia immagazzinata dalle catene polimeriche ha un andamento molto simile per tutti i fili considerati, fatta eccezione per Pro PLA, la cui curva tende ad appiattirsi mostrando una dipendenza minore dalla frequenza.

Per quanto riguarda la componente viscosa, le bioplastiche mostrano un andamento molto simile tra di loro, con valori minori per Entwined Hemp-Filled PLA rispetto agli altri materiali considerati.

Per effettuare un confronto diretto tra Pro PLA e Ecogenius PLA, i quali hanno mostrato i comportamenti più discostanti tra di essi, si riporta in Figura 4.33 un grafico comparativo tra questi due materiali per quanto riguarda  $G'$  e  $G''$  in funzione della frequenza. Si evince un comportamento più simile a quello di un liquido viscoso per quanto riguarda Ecogenius PLA mentre Pro PLA mostra una marcata elasticità e, come già detto, una minore dipendenza dalla frequenza che può essere associata ad un maggior peso molecolare, come dedotto dall'analisi della viscosità complessa e da una maggior presenza di *entanglements* tra le catene polimeriche, poiché non risultano essere presenti cariche in questa bioplastica.

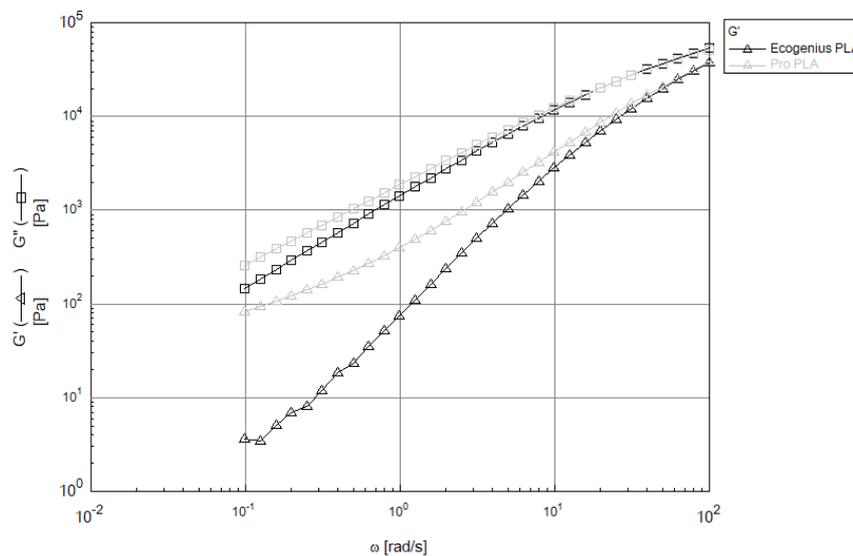


Figura 4.33: Confronto tra i moduli di Ecogenius PLA e Pro PLA

## 4.2 Caratterizzazione composizionale e morfologica

### 4.2.1 FTIR-ATR

La spettroscopia a infrarossi in riflettanza totale attenuata è stata eseguita su tutti gli otto materiali presi in considerazione in questo studio quindi, anche per quanto riguarda Performance ABS sono stati identificati i picchi maggiormente rilevanti, nonostante non si

avessero altre tipologie di ABS con cui confrontarlo, in mancanza del particolare destinato alla realizzazione degli snowboard commerciali.

Lo spettro relativo a Performance ABS è riportato in Figura 4.34, i cui picchi caratteristici sono assegnati in Tabella 4.2

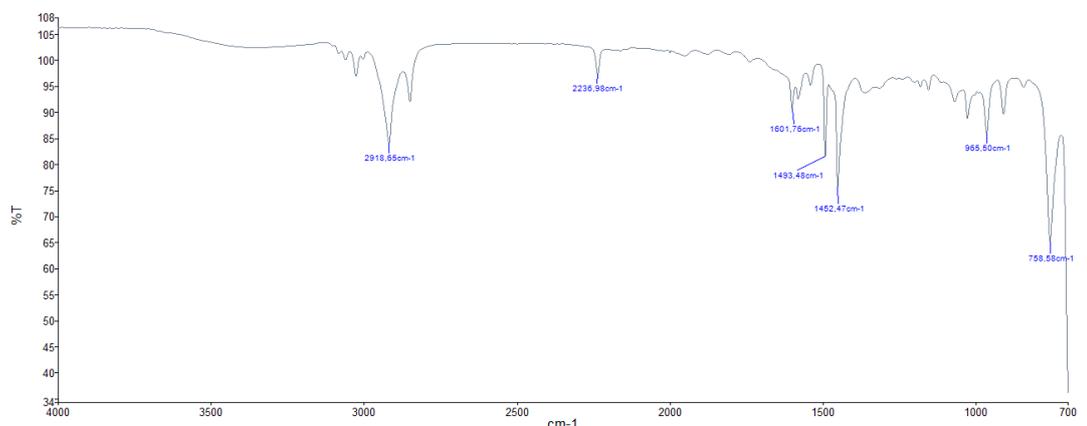


Figura 4.34: Spettro FTIR ATR di Performance ABS

Tabella 4.2 Attribuzione dei picchi corrispondenti ai modi di vibrazione caratteristici dell'ABS [23].

Numero d'onda [cm-1]	Assegnazione
2922	Stretching CH
2237	Stretching C≡N
1602	Stretching anello aromatico
1493	Stretching anello aromatico
1452	Bending CH <sub>2</sub>
966	Bending =CH
759	Bending (fuori dal piano) CH aromatico, bending =CH

Lo spettro corrispondente a Ecogenius PLA è riportato in Figura 4.35, l'assegnazione dei picchi caratteristici per questo materiale è stata fondamentale al fine di poter eseguire un confronto con le altre tipologie di filo a base PLA studiate. L'assegnazione dei modi di vibrazione è riportata in Tabella 4.3, essi coincidono quasi totalmente coi dati riportati in letteratura per il PLA.

In Figura 4.36 è riportato lo spettro ottenuto per Kyotoflex Bioflex, curva verde, a confronto con lo spettro di Ecogenius PLA, curva rossa. Un'analisi qualitativa mostra la modificazione di diversi picchi in termini di intensità e posizione rivelando la presenza di cariche e il fatto che, questo filo per FDM, sia costituito da un *blend* di PLA e elastomero in quantità non definibili con precisione e identificato come gomma naturale. Per verificare l'entità delle cariche presenti verrà effettuata un'analisi con l'ausilio del microscopio elettronico a scansione con l'obiettivo di identificare la morfologia delle cariche inorganiche presenti, visto il residuo ottenuto dalle prove termogravimetriche.

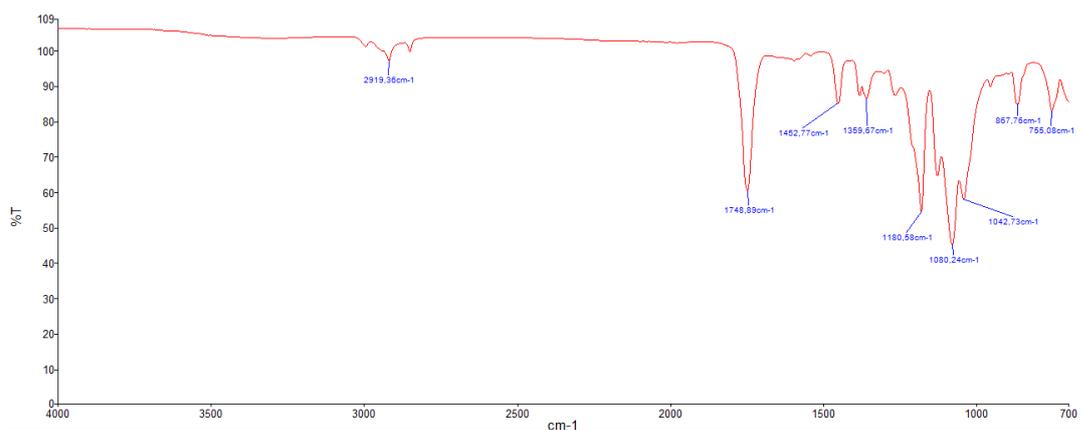
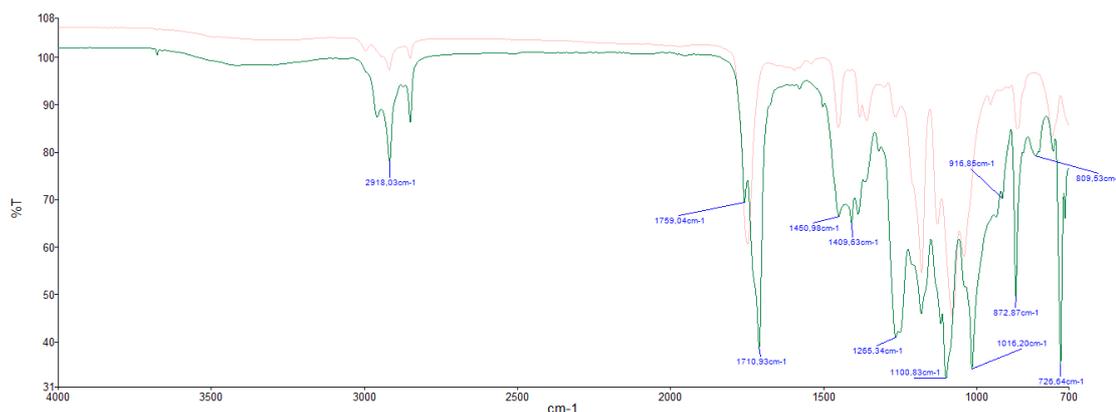


Figura 4.35: Spettro FTIR-ATR di Ecogenius PLA

Tabella 4.3: Attribuzione dei picchi corrispondenti ai modi di vibrazione caratteristici del PLA [41][44][45].

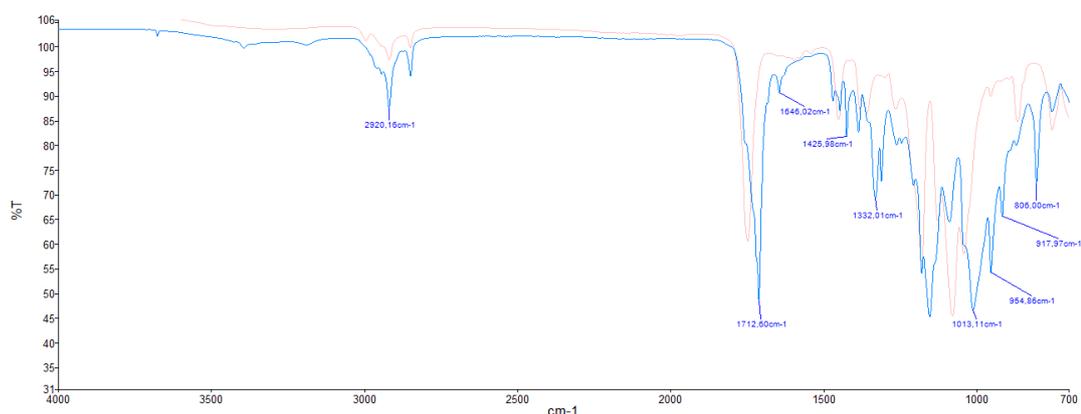
Numero d'onda [cm-1]	Assegnazione
2919	Stretching CH
1748	Stretching simmetrico C=O
1452	Bending CH3 laterali
1359	Bending CH
1180	Stretching C-O
1080	Stretching C-O
1042	Stretching C-CH3
867	Stretching C-COO
755	Bending CO



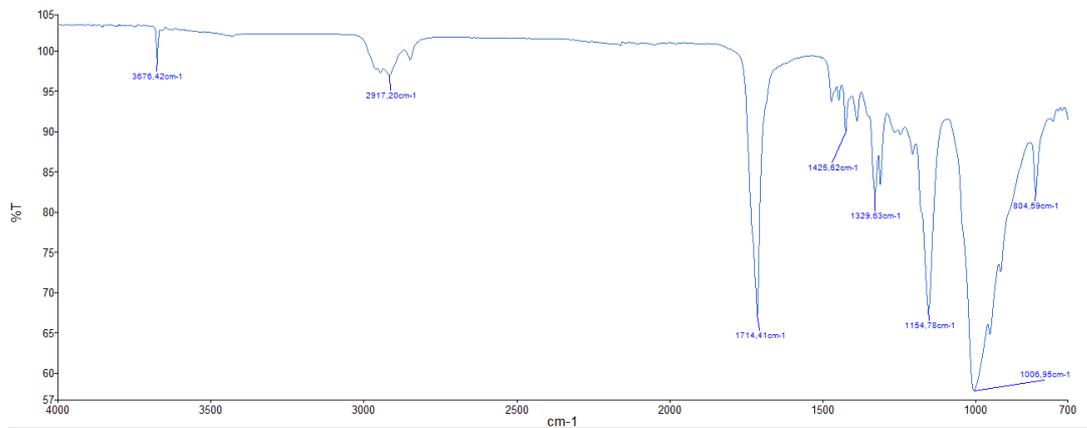
**Figura 4.36:** Spettro FTIR-ATR di Kyotoflex Bioflex (curva verde) confrontato con Ecogenius PLA (curva rossa)

Successivamente è stato fatto un confronto con Shogun Heat Resistant PLA, mostrato in Figura 4.37, il quale mostra, come ci si aspettava dall'analisi termogravimetrica, una quantità non trascurabile di additivi e cariche in quanto, come già detto per Kyotoflex Bioflex, intensità e posizione dei picchi sono modificate.

Per poter identificare in modo più preciso l'identità della carica che dovrebbe garantire la miglior resistenza alle alte temperature, fino a circa 90°C, secondo la scheda tecnica di TreeD Filaments, è stata eseguita un'analisi IR del residuo ottenuto dalla TGA in isoterma a 320°C per 30 minuti, il cui spettro è riportato in Figura 4.38. Come ci si aspettava, è ancora presente una percentuale di PLA non completamente degradato a questa temperatura tuttavia è stato possibile identificare la presenza di talco, all'interno di questa bioplastica, caratterizzato dai picchi corrispondenti a 3676, 1426 e 1006 cm<sup>-1</sup> [43].

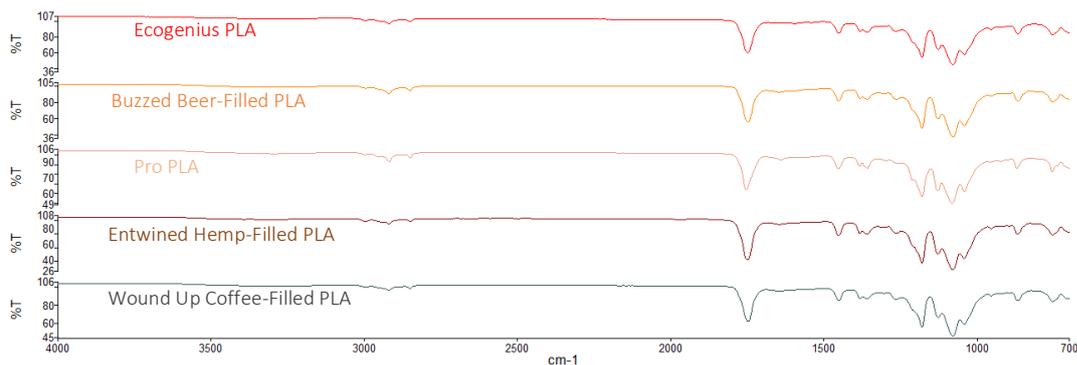


**Figura 4.37:** Spettro FTIR-ATR di Shogun Heat Resistant PLA (curva blu) confrontato con Ecogenius PLA



**Figura 4.38:** Spettro FTIR-ATR del residuo ottenuto dall'analisi TGA di Shogun Heat Resistant PLA, riscaldamento 50-320°C a 10°C/min e 30 minuti in isoterma.

Infine, è stata effettuata l'analisi FTIR-ATR per i fili di 3D Fuel e sono stati confrontati con Ecogenius PLA, preso come riferimento, in quanto il più simile come comportamento termico, reologico e composizionale a un PLA non additivato. Le curve relative ad Ecogenius PLA, Buzzed Beer-Filled PLA, Pro PLA, Entwined Hemp-Filled PLA e Wound Up Coffee-Filled PLA sono riportate in Figura 4.39. Da questi grafici a confronto si evince una sostanziale sovrapposizione degli spettri di queste bioplastiche per FDM interpretabile come un'assenza di legami tra la matrice di PLA, e le cariche, come caffè e canapa, tali da modificarne lo spettro IR caratteristico, o come una impossibilità nel valutarli in modo preciso in quanto non presenti in superficie e quindi non identificabili attraverso questa tipologia di prova. Queste analisi confermano però i dati elaborati dalle curve TGA, le quali non suggeriscono la presenza di additivi e cariche al termine della degradazione termica a 600°C.

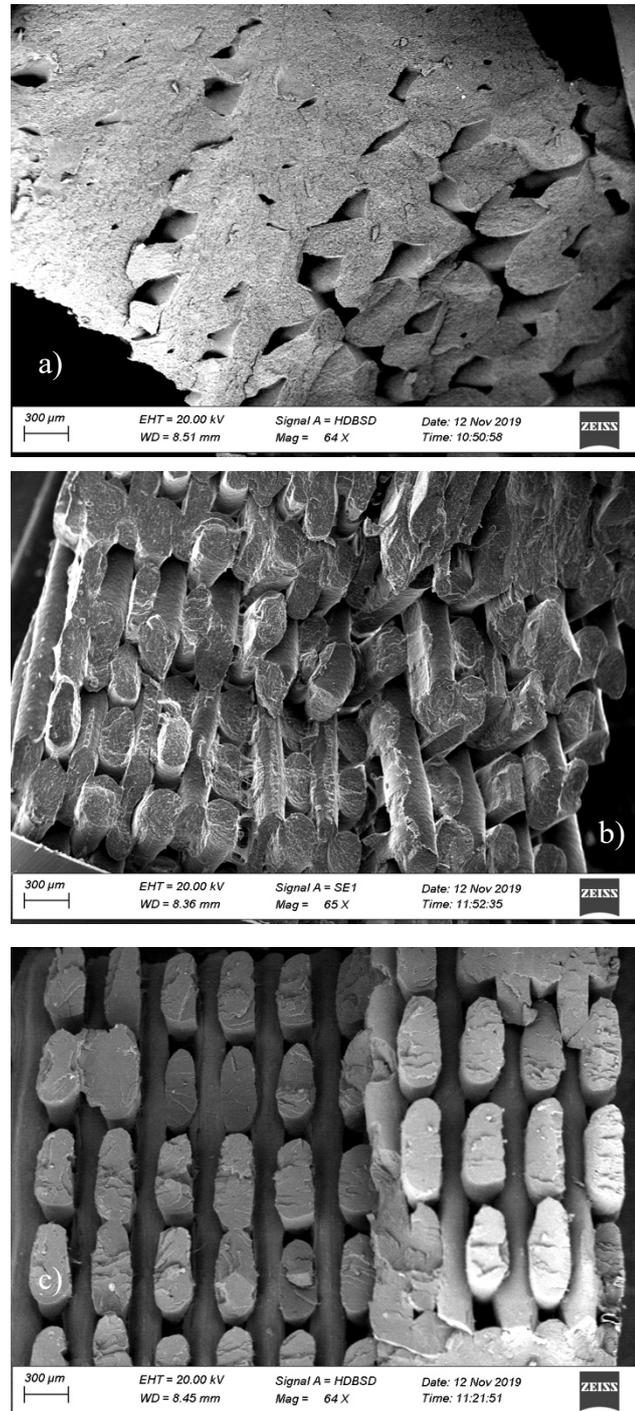


**Figura 4.39:** Spettri FTIR-ATR a confronto per i fili di 3D Fuel

#### 4.2.2 Microscopia elettronica a scansione

Le immagini riportate in questo paragrafo sono state ottenute al microscopio elettronico a scansione per confrontare, come anticipato, il comportamento dei materiali stampati 3D e verificare la presenza e l'entità delle cariche quantificate con la termogravimetria e l'analisi

IR. In Figura 4.40 sono mostrate le superfici di frattura criogenica di Shogun Heat resistant PLA, Kyotoflex Bioflex e Entwined Hemp-Filled PLA ottenute con un ingrandimento di 64x.



**Figura 4.40:** Micrografia della superficie di frattura di: a) Shogun Heat Resistant PLA, b) Kyotoflex Bioflex, c) Entwined Hemp Filled PLA, acquisite al SEM con un ingrandimento di 64x.

Le tre immagini risultano molto differenti tra di esse in termini di geometria e quindi di regolarità dei *beads*, adesione tra i *layers* e modalità di rottura, in parte dovuta al fatto che il *raster angle* e quindi la direzione di *infill* a strati alternati con angolo di  $45^\circ$ , abbia causato la frattura dei campioni in corrispondenza dell'orientazione di *infill*, rendendo la superficie del campione da analizzare altamente irregolare; tuttavia, è possibile fare delle considerazioni qualitative sulla bontà di stampa di questi materiali. L'immagine a) in Figura 4.40, relativa a Shogun Heat Resistant PLA, mostra zone di completa adesione tra i fili depositati i quali hanno geometria ellissoidale ma mostrano irregolarità del *pattern* con la presenza di vuoti. Le zone che mostrano migliore adesione tra i *layers* sono quelle sul bordo del campione, in alto a sinistra nell'immagine. La foto b) in Figura 4.40 è relativa a Kyotoflex Bioflex, materiale flessibile al tatto, il quale risulta aver subito frattura irregolare su più piani. L'immagine c) in Figura 4.40, relativa a Entwined Hemp-Filled PLA mostra un *pattern* di filamenti molto regolare. I *roads* depositati hanno forma ellittica, tendente al rettangolare e *air gap* tra *beads* adiacenti di dimensione minore di  $300 \mu\text{m}$ . Considerando un infill del 100% ci si aspetterebbe una struttura meno porosa, tuttavia questi valori sono confermati da diversi studi tra cui quello condotto da Cicala et al [43] e considerata nel complesso una stampa di buona qualità.

In Figura 4.41 sono riportate le misure dei diametri principali dei *beads* di Shogun Heat Resistant PLA ottenute con un ingrandimento di 300X; questi, sono di forma leggermente ellissoidale in quanto la differenza massima tra le lunghezze dei diametri misurati è di circa  $150 \mu\text{m}$  quindi, questo materiale possiede una *freestanding height* elevata e non mostra una

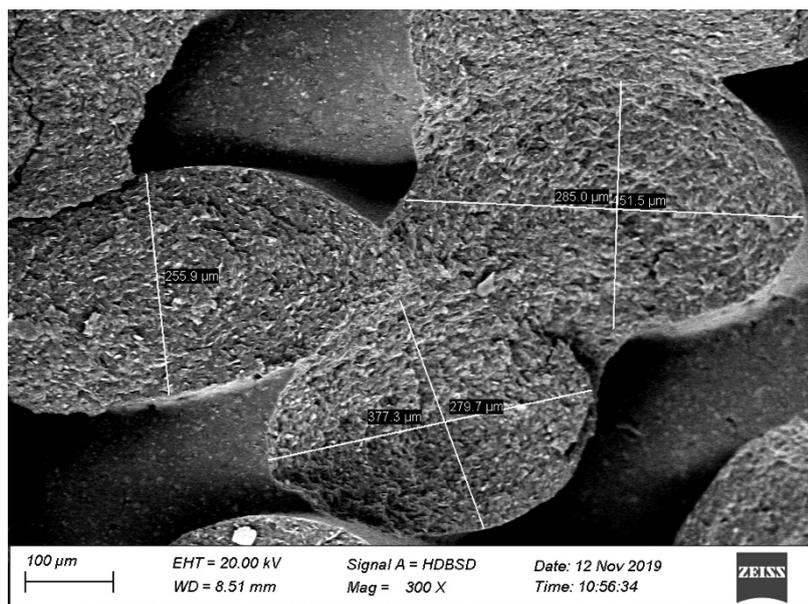
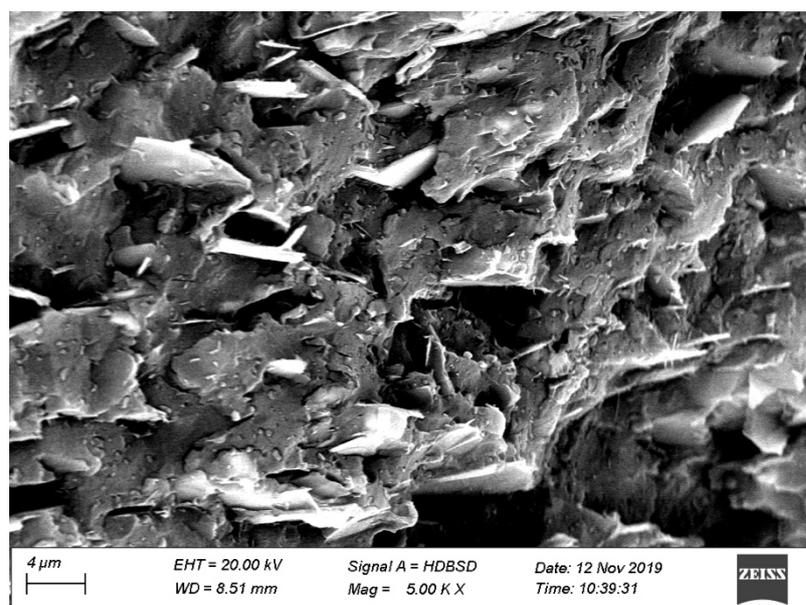


Figura 4.41: Micrografia di Shogun Heat Resistant PLA acquisita al SEM con un ingrandimento di 300x.

deformazione consistente in direzione longitudinale, in termini di larghezza, non consentendo di avere una superficie di adesione tra i *layers* elevata che può tradursi in una

maggiore presenza di pori. L'adesione intra e *interlayers* è comunque buona, come mostrato dal punto centrale della Figura 4.41, nel quale 3 *beads* si congiungono.

La Figura 4.42, ottenuta con il segnale fornito dagli elettroni retrodiffusi e con un ingrandimento di 5000X, mostra la superficie di Shogun Heat Resistant PLA in cui sono visibili chiaramente particelle di forma lamellare identificate come talco, il quale assume questa morfologia caratteristica, disposte lungo la direzione di estrusione a causa dell'allineamento indotto dallo sforzo di taglio a cui è soggetto il materiale durante l'estrusione nella testina di stampa. La conferma che si tratti di talco è stata ottenuta con l'analisi dei raggi X caratteristici che hanno evidenziato, in corrispondenza della lamella, una percentuale elevata di silicio e magnesio, elementi costituenti il fillosilicato di magnesio, minerale conosciuto come talco. La presenza di questa carica in quantità notevole e



**Figura 4.42:** Micrografia di Shogun Heat Resistant PLA acquisita al SEM con un ingrandimento di 5000X.

uniformemente distribuita è in accordo con il residuo ottenuto dall'analisi termogravimetrica, pari al 17% della massa iniziale del campione. Il comportamento reologico, la resistenza al calore e l'elevato valore di *free-standing height* di questo materiale sono attribuibili proprio alla notevole quantità di carica presente al suo interno.

Passando al secondo materiale esaminato, Kyotoflex Bioflex, in Figura 4.43, ottenuta con un ingrandimento di 300X, sono riportati i diametri principali dei *roads* depositati, pari a circa 250 e 370  $\mu\text{m}$ . La geometria è ellittica con differenza tra le lunghezze dei diametri di poco superiore rispetto al materiale precedente. L'adesione tra i *layers* risulta buona come è visibile nella parte in alto a sinistra della figura, nella quale sono presenti delle porzioni di materiale visibilmente allungato che confermano il comportamento elastomerico di questo filo per FDM. L'adesione *intralayers* mostra *air gap*, tra filamenti depositati adiacenti,

maggiore rispetto agli altri due materiali considerati, nonostante i parametri di stampa utilizzati fossero gli stessi. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che questo materiale non subisca elevata dilatazione in fase di deposizione o, in ogni caso, il recupero della forma in tempi molto rapidi vista la sua natura elastomerica. Quindi il beneficio della flessibilità è tuttavia contrastato da una propensione al distacco tra *beads* adiacenti, il quale è stato evidenziato in alcune prove di stampa con un effetto di “sfilciamento”.

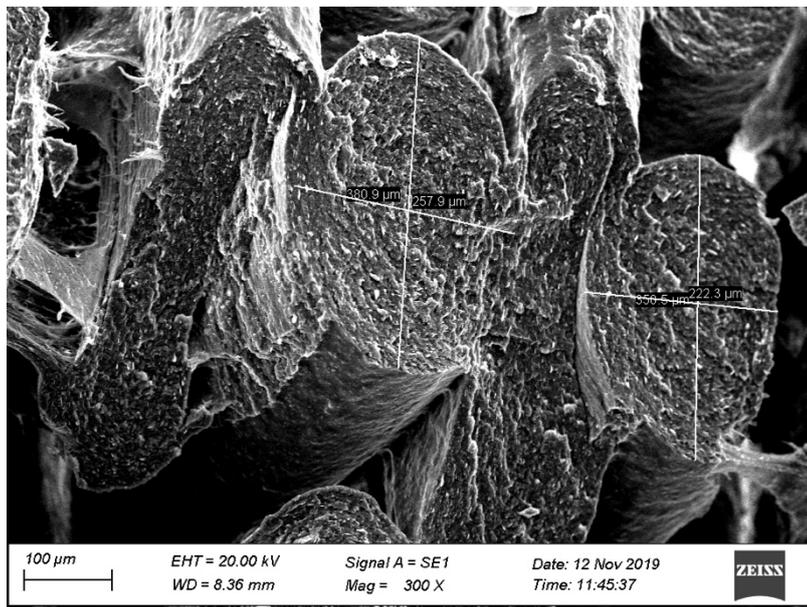
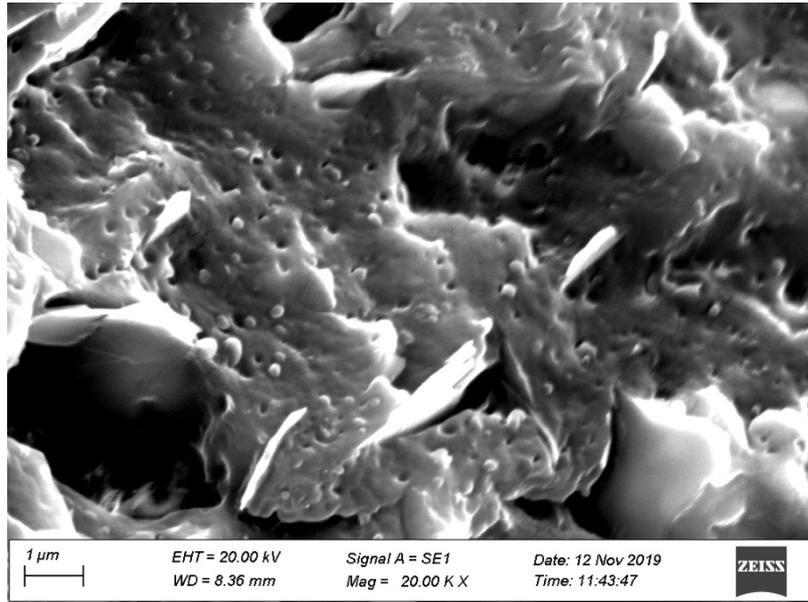


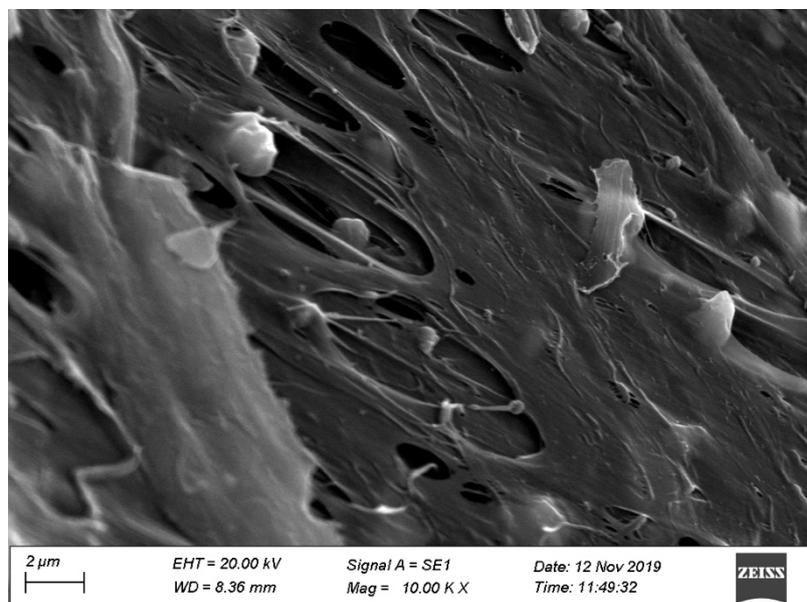
Figura 4.43: Micrografia di Kyotoflex Bioflex acquisita al SEM con ingrandimento 300X.

Aumentando l’ingrandimento a 20000X si ottiene la micrografia riportata in Figura 4.44, nella quale è visibile la presenza di una carica minerale corrispondente a quella osservata in Shogun Heat Resistant PLA e la morfologia di una seconda fase sferoidale di dimensioni pari a circa 200 nanometri che mostra fenomeno di *pull-out* conseguente alla frattura, riconoscibile delle fessure sferiche presenti, frutto di un *blend* immiscibile tra PLA e particelle gommosi che conferiscono il comportamento elastomerico a questo materiale. Dall’analisi composizionale effettuata con i raggi X emerge la presenza di silicato di magnesio, costituente il talco e di carbonato di calcio.



**Figura 4.44:** Micrografia di Kyotoflex Bioflex acquisita al SEM con un ingrandimento di 20000X.

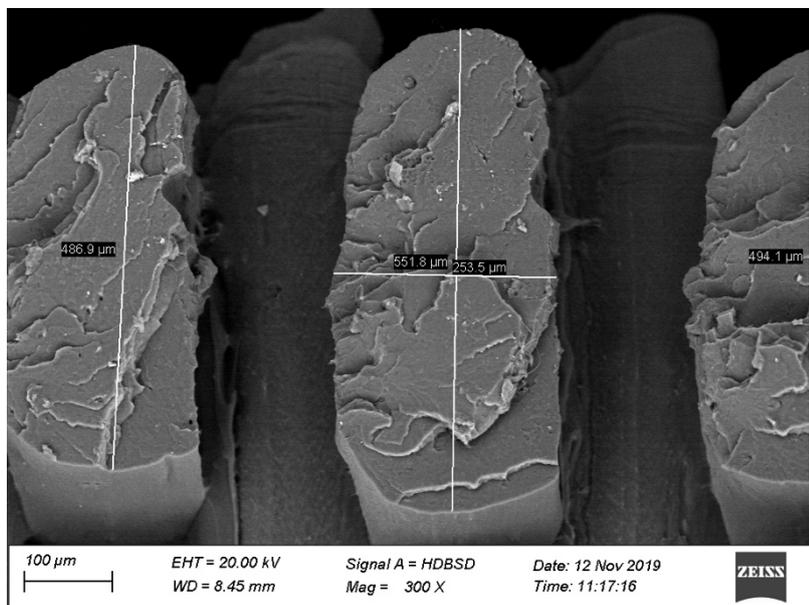
In Figura 4.45 è mostrato un ingrandimento a 10000X corrispondente all'area in alto a sinistra di Figura 4.43 dove il materiale mostra una deformazione notevole. La micrografia conferma un allungamento del materiale di circa 10 volte rispetto alle dimensioni iniziali in corrispondenza della fase gommosa. Si ipotizza che il meccanismo di deformazione avvenga attraverso un *crazing* iniziale della matrice di PLA; quando queste cavità raggiungono le particelle di gomma, di dimensioni confrontabili, vengono fermate dal diventare cricche. Le particelle gommose si comportano come centri di concentrazione degli sforzi e assorbono



**Figura 4.45:** Micrografia di Kyotoflex Bioflex acquisita al SEM con un ingrandimento di 10000X.

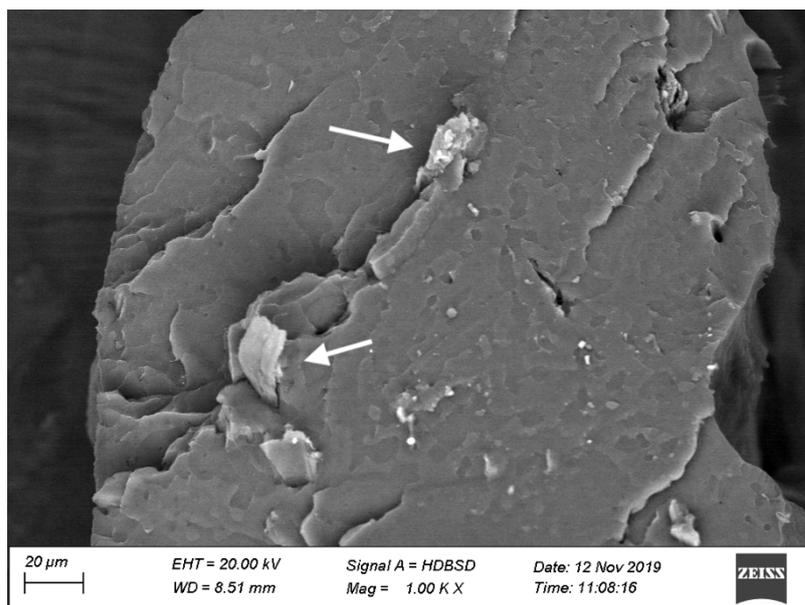
energia dalla matrice di PLA portando al *debonding* all'interfaccia tra matrice e particella [46].

L'ultimo materiale esaminato al SEM è Entwined Hemp-Filled PLA del quale è riportata una micrografia, ottenuta con un ingrandimento di 300X, in Figura 4.46, in cui sono evidenziati i diametri dei *roads* depositati ed è chiaramente visibile la forma ellissoidale più schiacciata rispetto agli altri due fili considerati, come già introdotto precedentemente, mostrando una differenza tra i diametri pari a  $300 \mu\text{m}$ . Questa geometria, caratteristica di una stampa uniforme, garantisce la migliore adesione intra e inter layers in quanto offre una superficie di contatto maggiore ed è indice dello stato semi-fuso del materiale. Questa peculiarità è data dal fatto che Entwined Hemp-Filled PLA sia un filo costituito da PLA e cariche di origine vegetale in quantità ridotta, le quali non contribuiscono in modo significativo alla rigidità del filo, che si comporta come un PLA non caricato, confermando i risultati delle prove reologiche effettuate.



**Figura 4.46:** Micrografia di Entwined Hemp-Filled PLA acquisita al SEM con un ingrandimento di 300X.

Per poter visualizzare le particelle di canapa presenti all'interno del filo è necessario aumentare l'ingrandimento e raggiungere i 1000X al fine di ottenere la micrografia riportata in Figura 4.47, dove sono identificabili, in corrispondenza delle frecce, particelle delle dimensioni di circa  $20 \mu\text{m}$  corrispondenti al canapulo presente nel materiale. Tali particelle risultano essere presenti in quantità ridotta senza consentire una valutazione dell'uniformità di distribuzione. Nonostante la dimensione di questa carica sia molto inferiore al diametro dell'estrusore standard, pari a  $0,4 \text{ mm}$ , l'estrusione di questo materiale è stata possibile solamente utilizzando un estrusore del diametro di  $0,6 \text{ mm}$ , in quanto l'altro andava in contro a otturazione causata, presumibilmente, dal degrado e dall'agglomerazione delle particelle di canapa presenti nel filo.



**Figura 4.47** Micrografia di Entwined Hemp-Filled acquisita al SEM con un ingrandimento di 1000X.

### *4.3 Caratterizzazione meccanica*

#### *4.3.1 Durezza*

Come anticipato, le prove di durezza Shore D sono state eseguite su tutti i materiali considerati nel presente lavoro di tesi. Questa prova, veloce e facilmente ripetibile è stata usata come parametro, insieme alle prove di assorbimento d'acqua, per fare una prima selezione rispetto a tutti i materiali presi in considerazione. In Tabella 4.4 sono riportati i valori di durezza ottenuti effettuando 5 misurazioni su ogni provino, in accordo con la norma ISO 868, e facendone la media aritmetica.

Questa tipologia di prova restituisce come valore la profondità di penetrazione di un indentatore nel materiale. La durezza è inversamente proporzionale alla profondità di penetrazione e dipende dal modulo di elasticità e dalle proprietà viscoelastiche del materiale. Il risultato può essere inficiato dalla forma dell'indentatore, dalla forza applicata e dalla durata della prova; perciò non è detto che ci sia una relazione tra i risultati ottenuti in una prova con quelli provenienti dalle misurazioni con un altro strumento.

Il materiale che mostra il valore di durezza maggiore è Buzzed Beer-Filled PLA il quale si presenta molto rigido e fragile, di colore omogeneo, questo dato può essere attribuibile alla migliore dispersione del filler proveniente dalla produzione della birra, che si suppone sia aggiunto in forma liquida e, solidificando, conferisca alla bioplastica una superficie più

resistente alla penetrazione. Il materiale che presenta durezza minore è Kyotoflex Bioflex poiché presenta una percentuale consistente di materiale elastomerico al suo interno.

**Tabella 4.4:** valori di Durezza Shore D per i fili oggetto di studio

<b>Materiale</b>	<b>Durezza Shore D</b>
Performance ABS	81,9
Ecogenius PLA	88,5
Kyotoflex Bioflex	60,7
Shogun Heat Resistant PLA	85
Buzzed Beer- Filled PLA	96,2
Pro PLA	78,6
Entwined Hemp-Filled PLA	86,8
Wound Up Coffee-Filled PLA	89,3

Confrontando il risultato sperimentale con il valore indicato da TreeD Filaments, pari a 47, si nota una discrepanza elevata che può essere attribuita alla diversa preparazione dei campioni, qualora TreeD Filaments avesse eseguito la misura su un provino stampato 3D, sulla resina di partenza o sul filamento.

Per quanto riguarda l'ABS prodotto da TreeD Filaments il valore di durezza ottenuto sperimentalmente, pari a 81,9, supera di 14 punti quello fornito dalla Scheda Tecnica dei *sidewall* in ABS Isodur che riportano un valore pari a 67. Questo risultato può essere dovuto alla differente preparazione dei campioni, alla composizione del materiale e allo strumento differente.

I risultati ottenuti per Ecogenius PLA, Shogun Heat Resistant PLA, Entwined Hemp-Filled PLA differiscono di pochi punti tra di essi.

La prova di durezza Shore D ha consentito di fare una prima valutazione sui materiali che possano essere candidati per l'utilizzo in un dettaglio di attrezzatura sportiva quale lo snowboard; considerando il valore di durezza presentato dai *sidewall* in ABS Isodur, pari a 67 Sh/D, si è deciso di approfondire lo studio sulle caratteristiche meccaniche, e quindi sull'effettiva qualità di stampa di 3 fili: Kyotoflex Bioflex, Shogun Heat Resistant PLA e Entwined Hemp-Filled PLA.

### 4.3.2 Trazione statica

Le prove di trazione statica sono state effettuate su provini realizzati con i materiali Shogun Heat Resistant PLA, Kyotoflex Bioflex e Entwined Hemp-Filled PLA con le metodologie illustrate nel capitolo precedente. La geometria di crescita dei provini, i parametri di stampa e le direzioni di *infill* sono le medesime per tutti i materiali al fine di ottenere un confronto sulle materie prime e una valutazione della qualità di stampa relativa ai materiali in sé più che ai parametri di processo, ampiamente investigati in letteratura.

In Figura 4.48, 4.49 e 4.50 sono riportate le curve sforzo-deformazione ottenute per Entwined Hemp-Filled PLA, Shogun Heat Resistant PLA e Kyotoflex Bioflex, rispettivamente e di seguito, in Tabella 4.5 sono riportati a confronto i valori medi di modulo elastico, sforzo e deformazione a rottura ottenuti per i 3 fili per FDM, inoltre in Figura 4.51 sono visibili i provini che hanno subito rottura.

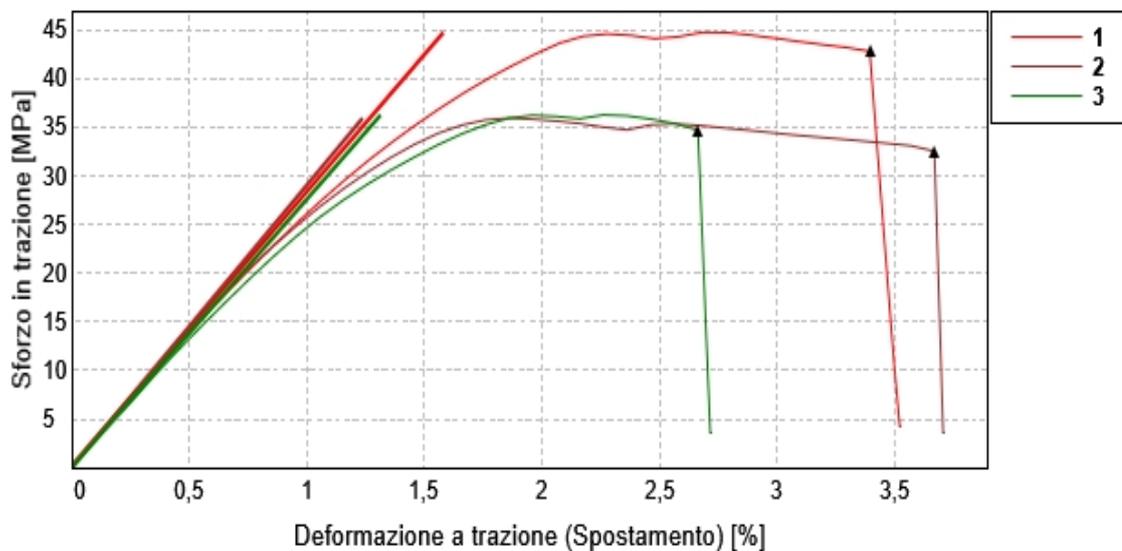


Figura 4.48: curva sforzo-deformazione ottenuta dalla prova di trazione statica di Entwined Hemp-Filled PLA

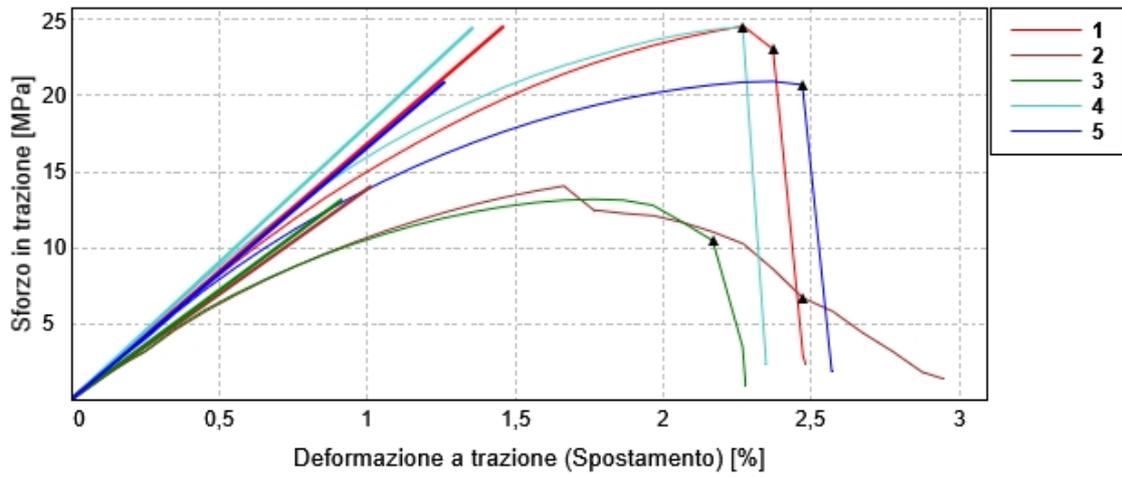


Figura 4.49: Curve Sforzo-Deformazione per le prove di trazione statica di Shogun Heat Resistant PLA

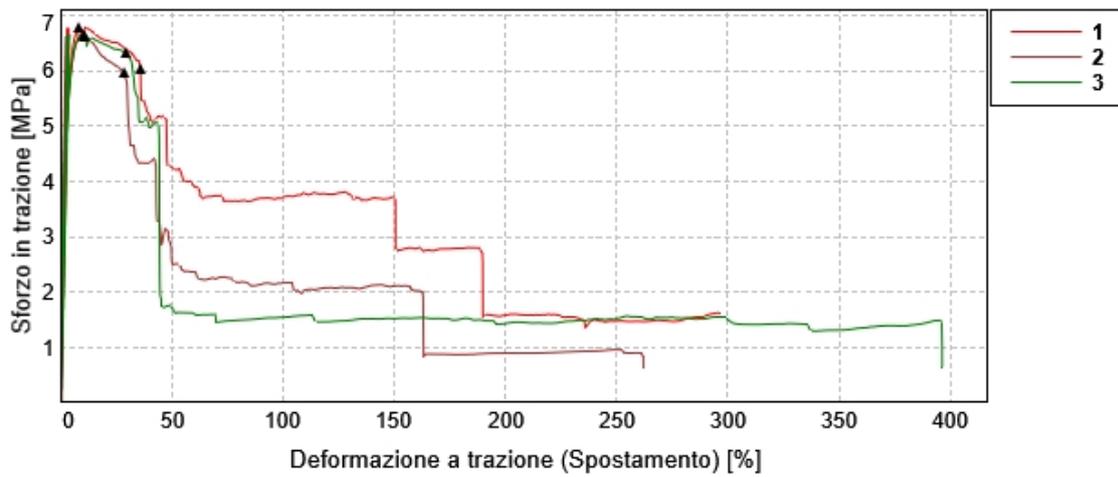


Figura 4.50: Curve sforzo-deformazione relative alla prova di trazione statica di Kyotoflex Bioflex

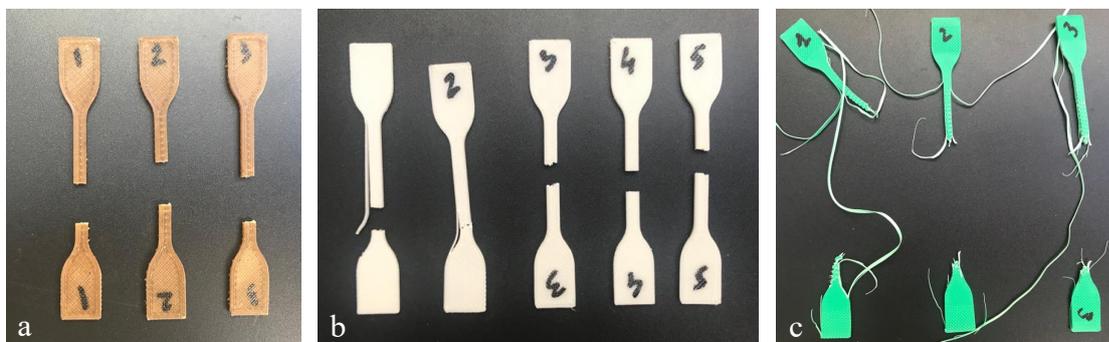


Figura 4.51: Provini sottoposti a prova di trazione relativi a: a) Entwined Hemp-Filled PLA, b) Shogun Heat Resistant PLA, c) Kyotoflex Bioflex

**Tabella 4.5:** Valori medi delle proprietà meccaniche ottenute dalle prove di trazione statica.

<b>Materiale</b>	<b>Modulo Elastico [MPa] (Deviazione standard)</b>	<b>Sorzo a Rottura [MPa] (Deviazione standard)</b>	<b>Deformazione a Rottura [%] (Deviazione Standard)</b>
Entwined Hemp-Fille PLA	2828 (72,6)	36,7 (5,4)	3,2 (0,52)
Shogun Heat Resistant PLA	1591 (175,4)	17,1 (7,9)	2,3 (0,13)
Kyotoflex Bioflex	206 (27,6)	6,1 (0,19)	31,6 (4,16)

I provini che mostrano comportamento più fragile sono quelli di Entwined Hemp-Filled PLA, i quali ottengono valori di modulo elastico e sforzo a rottura maggiori. Questo comportamento è attribuibile al fatto che il materiale sia sostanzialmente un PLA con una bassa percentuale di carica di origine vegetale che, in queste quantità, non modifica significativamente il comportamento meccanico del materiale. La rottura fragile è da attribuire alla qualità di stampa che, come evidenziato precedentemente dalle analisi SEM è la migliore tra i tre materiali investigati. Il provino quindi, realizzato tramite FDM mostra adesione ottimale tra i *layers* la quale si riflette anche nel meccanismo di rottura.

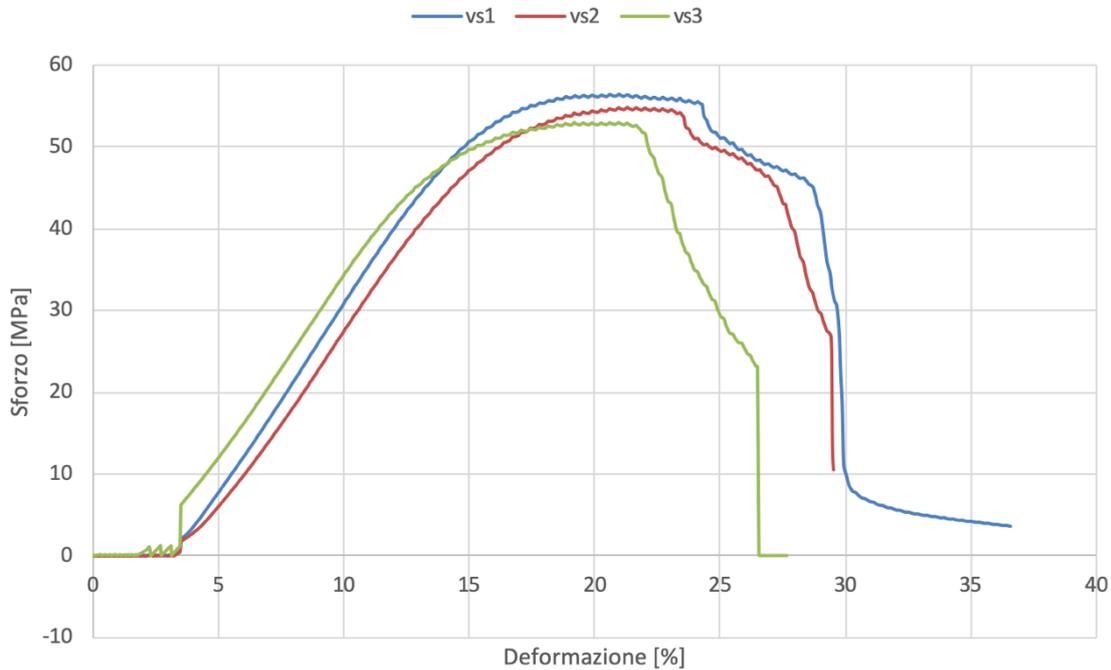
Shogun Heat Resistant PLA e Kyotoflex Bioflex mostrano valori minori in termini di modulo elastico e sforzo a rottura ma, mentre per il primo anche la deformazione a rottura risulta minore, visto l'alto contenuto di cariche minerali presenti all'interno, Kyotoflex possiede un allungamento a rottura nettamente maggiore.

Ciò che è interessante notare è che, rispetto ai dati forniti da Treed Filaments, i valori ottenuti siano minori, questo avvalorare l'ipotesi che le misure eseguite dall'azienda siano relative alla direzione di stampa che fornisce i massimi valori a trazione e quindi un riempimento unidirezionale o perimetrale, infatti, anche sui provini sottoposti a trazione in questo studio, i perimetri del provino mostrano un allungamento molto maggiore rispetto alla parte centrale con un *infill* a 45°, come è mostrato chiaramente dal grafico in Figura 4.50 che mostra valori di allungamento fino al 400% relativi però ai soli perimetri del provino, elemento c) in Figura 4.51.

#### 4.3.3 Flessione statica

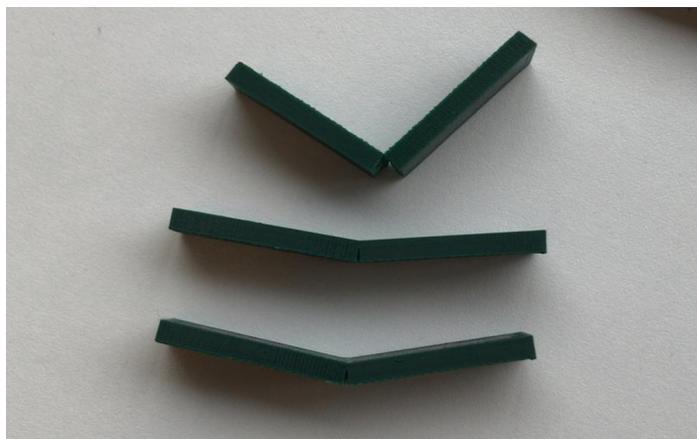
Le prove di flessione statica sono state condotte sui provini di PLA Verde Filoalfa, Shogun Heat Resistant PLA e Kyotoflex Bioflex al fine di determinare la deformazione a flessione e

lo sforzo massimo, riportati in Tabella 4.5, a cui possono essere sottoposti questi materiali processati per FDM. In Figura 4.52, 4.53 e 4.54 sono mostrati i grafici ottenuti da tali prove.



**Figura 4.52:** grafico sforzo-deformazione relativo alla prova di flessione statica sui provini di PLA Verde Filoalfa

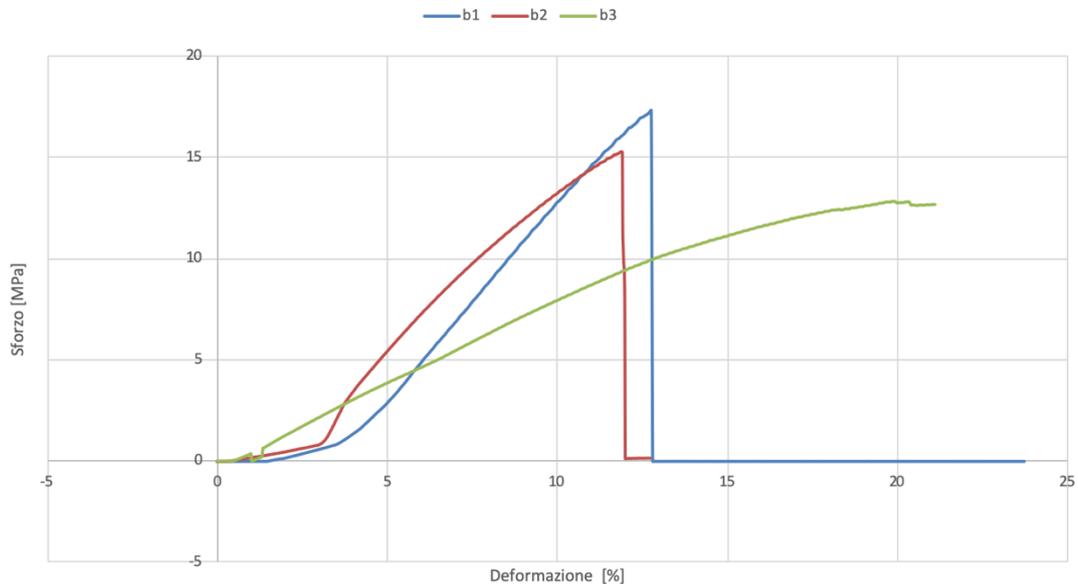
PLA Verde Filoalfa, i cui provini sono visibili in Figura 4.53, mostra un comportamento a flessione particolare in quanto, raggiunto il valore massimo di sforzo, pari a 53,6 MPa,



**Figura 4.53:** Provini di PLA Verde Filoalfa sottoposti a prova di flessione statica.

subisce rottura fragile nella parte sottostante del provino, soggetta a trazione ma non raggiunge la completa rottura nella parte superiore del provino, soggetta a compressione in questo tipo di prova, con deformazione del 30% circa. Questo comportamento mostra come

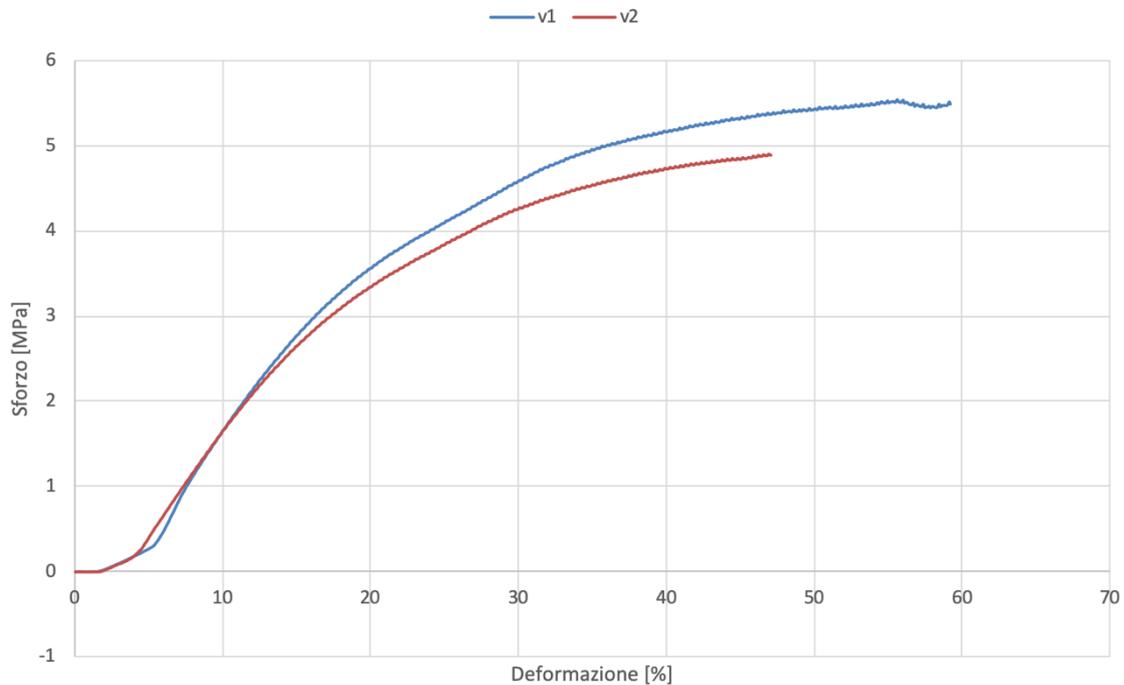
un manufatto realizzato per FDM sia più resistente a compressione rispetto alla trazione a causa dei vuoti presenti nell'oggetto e dovuti al tipo di processo impiegato. Inoltre, questo materiale garantisce ottima adesione tra i *layers* e buona stabilità dimensionale portando ad ottenere i valori massimi di sforzo e deformazione a flessione seguiti da un decremento molto rapido della resistenza e un cedimento di natura fragile.



**Figura 4.54:** Grafico sforzo-deformazione relativo alla prova di flessione statica sui provini di Shogun Heat Resistant PLA

Per quanto riguarda Shogun Heat Resistant PLA, alcune considerazioni sono già state fatte rispetto alla bontà di stampa; il comportamento a flessione di questo materiale è il più eterogeneo in quanto si può osservare rottura fragile in due casi poichè nel provino b3 questo non avviene. Tale risultato può essere attribuito al fatto che la sezione del provino e in particolare lo spessore fosse minore rispetto a b1 e b2 mostrando come l'*aspect ratio* dei manufatti e quindi la progettazione in termini di geometria sia un parametro chiave nel raggiungimento di determinate prestazioni.

Infine, le prove condotte su Kyotoflex Bioflex, come previsto, non hanno portato alla rottura dei campioni in quanto questo materiale è in grado di deformarsi molto sotto l'applicazione di sforzi anche di piccola entità; in queste prove si è registrato un allungamento maggiore del 50% in corrispondenza di uno sforzo pari a 5,2 MPa, valore nettamente inferiore rispetto a quelli ottenuti per i due fili considerati in precedenza.



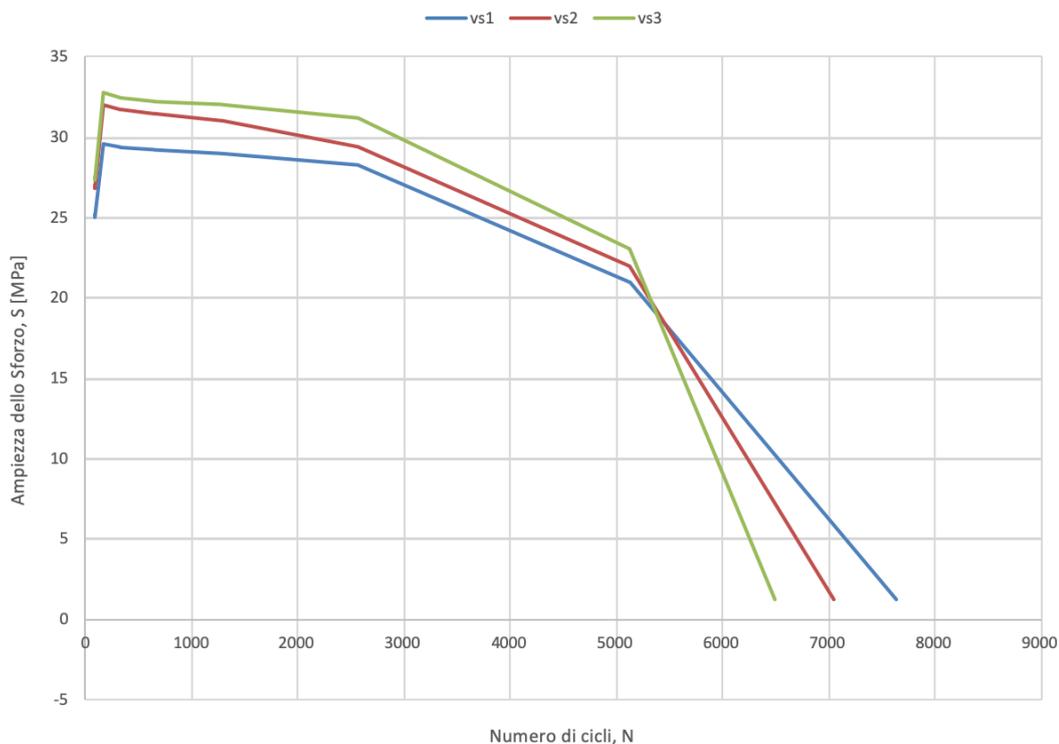
**Figura 4.55:** Grafico sforzo-deformazione relativo alla prova di flessione statica sui provini di Kyotoflex Bioflex

**Tabella 4.6:** valori medi di sforzo massimo e deformazione massima ottenuti dalle prove di flessione statica

Materiale	$\sigma_{max}$ [MPa]	$\epsilon_{max}$ [%]
Shogun HR PLA	15,1	14,9
PLA Verde Filoalfa	53,6	23,2
Kyotoflex Bioflex	5,2	51,5

#### 4.3.4 Fatica a flessione

I risultati delle prove di fatica a flessione, effettuate presso il Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Aerospaziale del Politecnico di Torino, sui provini realizzati per FDM dei materiali PLA Verde Filoalfa, Kyotoflex Bioflex, Shogun Heat RESistant PLA e Entwined Hemp-Filled PLA sono mostrati nei grafici presenti nelle Figure 4.56, 4.57, 4.58 e 4.59, in cui è riportata l'ampiezza dello sforzo sinusoidale, a cui sono soggetti i provini, in funzione del numero di cicli eseguiti.



**Figura 4.56:** Curve riportanti ampiezza dello sforzo-numero di cicli, relative alle prove di fatica a flessione di PLA Verde Filoalfa.

PLA Verde Filoalfa mostra una graduale diminuzione dell'ampiezza dello sforzo, registrato a deflessione costante pari a 1,9mm, con due cambi di pendenza della curva in corrispondenza di 2500 e poco più di 5000 cicli evidenziando il tipo di rottura che subisce il provino. Questo provino, vs2, presenta un distaccamento progressivo degli strati, o di singoli filamenti depositati, per poi giungere a completa rottura dopo 7000 cicli, valore intermedio ottenuto. Come ci si potrebbe aspettare, il provino vs3, il quale mostra il valore maggiore di sforzo registrato è quello che giunge a rottura con un numero di cicli minore. Questo comportamento può essere dovuto ad una migliore adesione tra i *layers* rispetto agli altri due provini che si riflette in un comportamento più fragile; in generale il PLA Verde di Filoalfa mostra valori di sforzo maggiori, indice di un materiale con un modulo elastico più elevato che conferma il dato fornito dalla scheda tecnica di Filoalfa, pari a 3600 MPa, per il modulo a trazione.

Per Kyotoflex Bioflex soltanto un provino è stato sottoposto a questa prova di fatica in quanto si sono ottenuti risultati attesi per quanto riguarda l'elasticità del provino il quale, sottoposto a 700000 cicli, come mostrato in Figura 4.57, non ha evidenziato alcun segno di cedimento o di deformazione permanente registrando un'ampiezza dello sforzo intorno a 5,5 MPa per tutta la durata della prova. I bassi carichi sono indice della grande flessibilità di questo materiale data dalla sua particolare composizione.

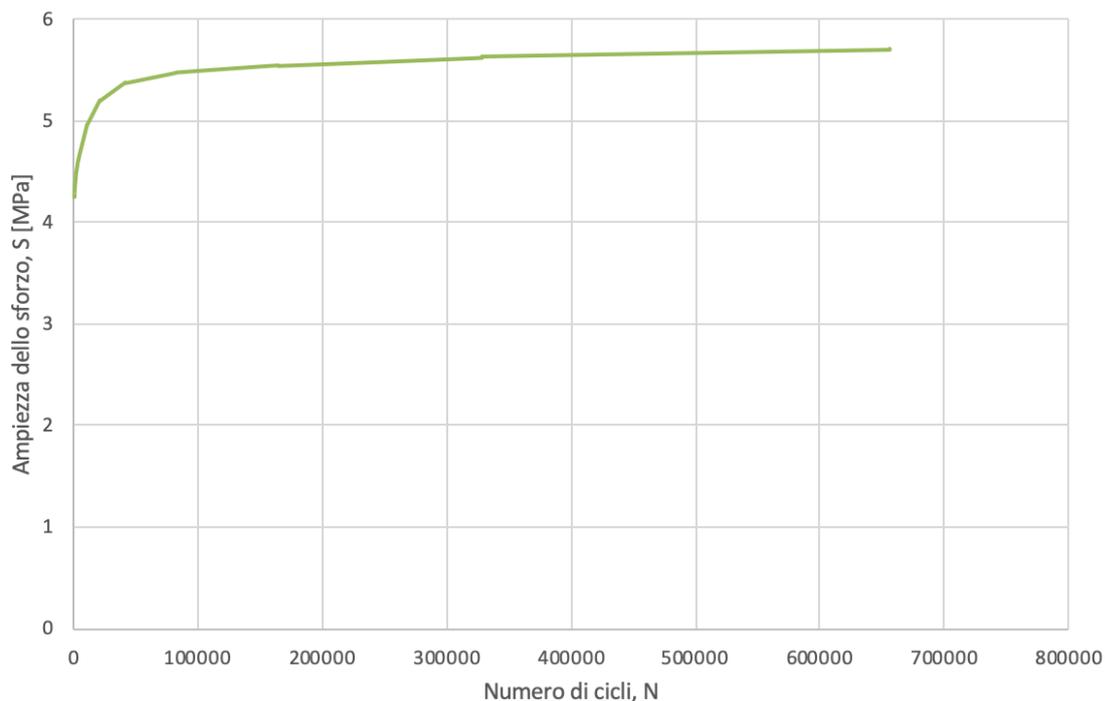


Figura 4.57: curva sforzo- numero di cicli relativa alla prova di fatica a flessione di Kyotoflex Bioflex.

In Figura 4.58 è riportato il grafico relativo alle prove di fatica svolte su Shogun Heat Resistant PLA le quali hanno mostrato come i provini resistano a sforzi pari ai 7,5 MPa per circa 70000 cicli, dopo di che si ha una diminuzione delle ampiezze registrate in quanto si è osservata la rottura iniziale dei perimetri del provino, stampati in direzione longitudinale e, solo successivamente, la rottura della parte interna del provino con *pattern* di *infill* a 45°

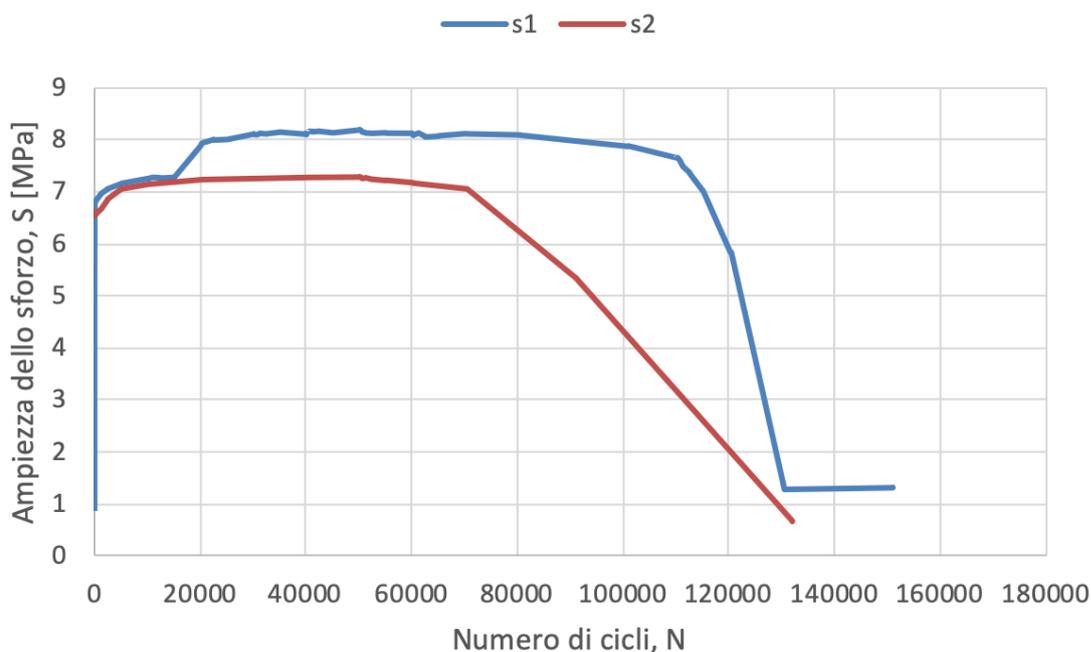


Figura 4.58: curve sforzo-numero di cicli relative alle prove di fatica a flessione di Shogun Heat Resistant PLA

alternati, che garantisce una migliore isotropicità al provino e, per questo tipo di prova, una resistenza fino a 130000 cicli con valori intermedi tra quelli ottenuti.

Nel grafico sono riportate solamente due curve per garantirne la leggibilità, in quanto nell'esecuzione della prova si è verificata la presenza di un *outsider*, il quale ha mostrato una diminuzione del carico progressiva per poi resistere fino a un milione di cicli con una rottura differente dagli altri provini, mostrata in Figura 4.60. Il campione ha subito delaminazione in corrispondenza di due strati sovrapposti e non una rottura trasversale come in tutti gli altri casi.

Infine, per quanto riguarda Entwined Hemp Filled PLA, i dati registrati presentano delle discontinuità rispetto all'andamento teorico previsto mostrando comunque una diminuzione progressiva dello sforzo rilevato e resistendo fino a 15000 cicli, valore più alto rispetto a PLA Verde Filoalfa, ma con carichi nettamente inferiori imputabili alla qualità del PLA utilizzato e alla distribuzione poco omogenea della carica di canapa, evidenziato dalle analisi al microscopio elettronico a scansione.

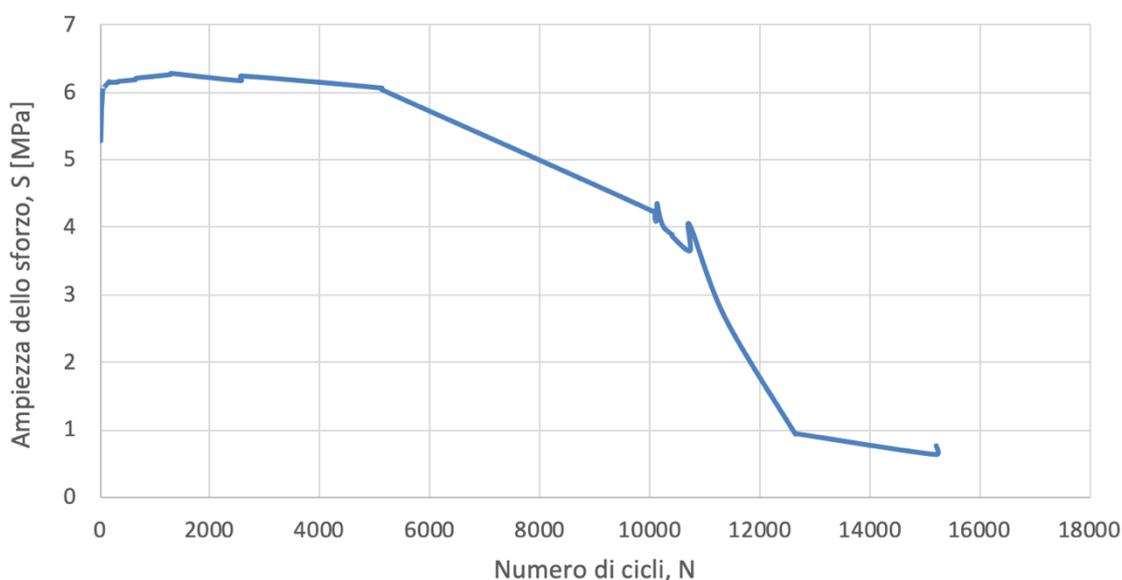
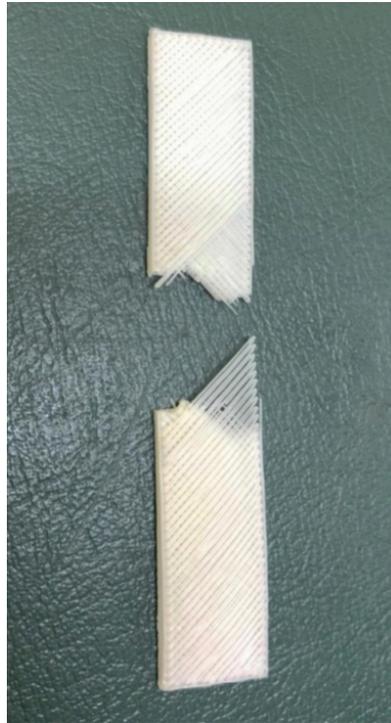


Figura 4.59: curva sforzo-numero di cicli relativa alla prova di fatica a flessione per Entwined Hemp-Filled PLA.

Le prove di fatica a flessione hanno mostrato l'insorgere di fenomeni interessanti per i provini realizzati per FDM e non investigati in modo approfondito in letteratura. Si è osservato che, nella totalità dei provini considerati, avvenisse prima la rottura dei *beads* depositi longitudinalmente (perimetri) causando una diminuzione dei carichi misurati e, successivamente, la rottura totale del provino, causato dal cedimento della parte centrale con i *beads* disposti a  $\pm 45^\circ$ . Questo comportamento è in contraddizione con quanto osservato per le prove di trazione svolte e quelle riportate in letteratura, nelle quali si ottengono valori di resistenza a trazione maggiori proprio per un allineamento longitudinale

dei *roads* depositati e, quindi, parallelo alla direzione di trazione. Questo risultato offre spunto per ampliare questo tipo di ricerca e poter giungere a conclusioni maggiormente attendibili non essendo presenti, al momento della conduzione delle prove, come già detto, fonti a riguardo.



**Figura 4.60:** Provino di Shogun Heat Resistant PLA che ha subito cedimento strutturale stratificatolongitudinale.

#### 4.3.5 Impatto Izod

Le prove di resistenza all'urto condotte sui materiali Shogun Heat Resistant PLA, Kyotoflex Bioflex e PLA Verde hanno fornito i risultati mostrati in Tabella 4.7, calcolati utilizzando l'equazione 3.1. Il PLA Verde è stato sottoposto a prova a temperatura ambiente per avere un confronto di carattere generale con gli altri due materiali, mentre non è stato possibile ripetere la prova a  $-20^{\circ}\text{C}$  nell'arco di tempo previsto per questo lavoro di tesi.

Tra i valori ottenuti per le prove eseguite a temperatura ambiente, il più elevato è quello relativo al PLA Verde di Filoalfa il che potrebbe stupire inizialmente in quanto è una formulazione per stampa 3D di PLA standard colorato; tuttavia, come discusso precedentemente per Entwined Hemp Filled PLA, questo materiale ha mostrato una qualità di stampa migliore in termini di adesione inter e *intra*layer e, per questo motivo, più che per

una proprietà intrinseca del materiale, la resistenza all’impatto risulta maggiore e il provino subisce frattura fragile confermando la rigidità del PLA.

Per quanto riguarda i materiali di TreeD Filaments, Kyotoflex Bioflex non subisce rottura a temperatura ambiente e nemmeno deformazione plastica permanente significativa per la sua marcata componente gommosa. Shogun Heat Resistant PLA mostra un valore di resistenza all’impatto minore rispetto al PLA Verde, a temperatura ambiente, il quale conferma la dipendenza di questo tipo di misura dalla qualità di stampa e, in particolare, dalla bontà dell’adesione tra i vari strati. Per le prove effettuate a bassa temperatura invece, Shogun Heat Resistant PLA mostra valori maggiori di 20 J rispetto a Kyotoflex Bioflex.

**Tabella 4.7:** Valori medi di resistenza all’urto per Shogun Heat Resistant PLA, Kyotoflex Bioflex e PLA Verde Filoalfa.

	Shogun HR PLA		Kyotoflex Bioflex		PLA Verde	
	T <sub>amb</sub>	-20°C	T <sub>amb</sub>	-20°C	T <sub>amb</sub>	-20°C
<b><math>a_{iu}</math> [kJ/m<sup>2</sup>]</b>	6,27	4,78	-	4,58	11,3	-
<b>Deviazione standard</b>	1,81	0,35	-	0,7	2,1	-

Non potendo fare un confronto diretto con il materiale utilizzato per la produzione dei *sidewall* in ABS Isodur, in quanto non presente il componente e non confrontabili i valori presenti sulla scheda tecnica, relativi a prove per urto Charpy, ci si limita alle valutazioni comparative tra i materiali in esame svolte pocanzi.

#### 4.4 Assorbimento d’acqua

Le prove per verificare l’assorbimento d’acqua attraverso lo spessore sono state eseguite sugli otto materiali commerciali investigati con due tipologie di provini: segmenti di filo di lunghezza pari a 25±1 mm e diametro 1,75 mm per Performance ABS, Ecogenius PLA, Kyotoflex Bioflex e Shogun Heat Resistant PLA, mentre per i materiali forniti da 3D-Fuel, Buzzed Beer-Filled PLA, Pro PLA, Entwined Hemp-Filled PLA e Wound Up Coffee-Filled PLA il filo presenta un diametro di 2,85 mm. La seconda tipologia di provino, come già detto consiste in dischetti stampati a compressione di spessore 1mm e diametro 25 mm.

In Tabella 4.8 sono riportate le percentuali di assorbimento d’acqua, C, calcolate come media tra i valori ottenuti per i 3 provini di ogni tipologia con la formula 3.1 secondo la norma ISO 62.

**Tabella 4.8:** Valori del coefficiente di assorbimento d'acqua per i materiali studiati in forma di filo e di dischetto stampato a compressione

<b>Materiale</b>	<b><math>C_{medio}</math> filo [%]</b>	<b><math>C_{medio}</math> dischetto [%]</b>
Performance ABS	0,4	0,6
Ecogenius PLA	0,8	1,1
Kyotoflex Bioflex	0,6	0,9
Shogun Heat Resistant PLA	0,7	0,9
Buzzed Beer-Filled PLA	0,7	0,9
Pro PLA	0,5	0,8
Entwined Hemp-Filled PLA	0,8	1,1
Wound Up Coffee-filled PLA	0,6	0,9

Il coefficiente C, rappresenta la quantità di acqua assorbita attraverso lo spessore di un provino in materiale polimerico. Il materiale può presentare diversi tipi di risposta a questa prova tra i quali deformazioni, estrazione di componenti solubili in acqua e cambiamento di proprietà. Inoltre, questa prova può essere dipendente da effetti di superficie.

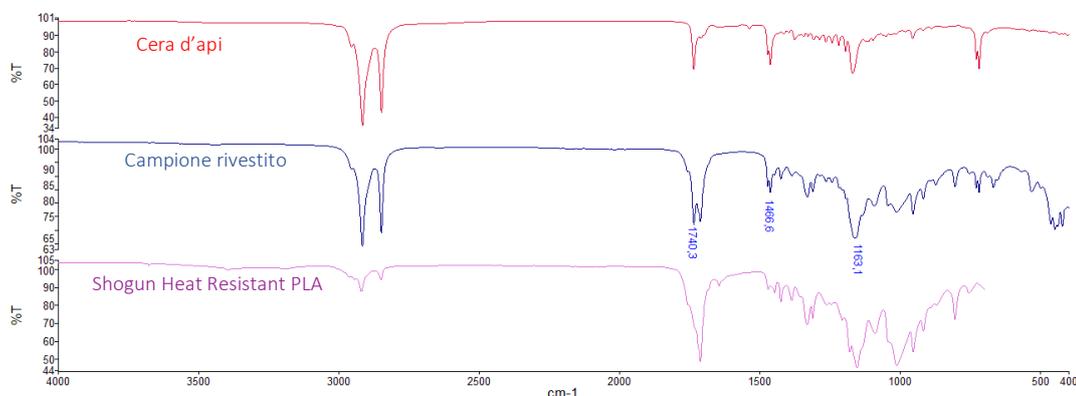
Come si può evincere dai dati riportati in Tabella 4.8 i valori ottenuti per i dischetti sono superiori a quelli ottenuti per i segmenti di filo, a parità di materiale. Questo risultato potrebbe essere determinato dal fatto che un dischetto offra una maggiore superficie esposta all'acqua rispetto al filo di ridotto diametro, il quale tende ad assorbire l'acqua attraverso le sezioni trasversali piuttosto longitudinalmente attraverso le pareti curve.

Il maggior assorbimento di acqua si evince per Ecogenius PLA, formulazione standard di PLA colorato, in questo caso con pigmento rosso, e per Entwined Hemp Filled PLA per entrambe le tipologie di provini. In accordo con lo studio condotto da Ecker et al. [47], il PLA caricato con fibre naturali mostra un assorbimento di acqua maggiore rispetto al solo PLA, il quale possedendo ossigeni polari è un polimero naturalmente idrofilico ma al contempo esibisce carattere idrofobo per la presenza di gruppi metili laterali.

#### *4.5 Rivestimento in cera d'api*

Per valutare se il rivestimento in cera d'api, fatto su provini quadrati di Shogun Heat Resistant PLA, mostrasse una buona adesione al substrato si è svolta un'analisi FTIR ATR sui campioni ricoperti, il cui spettro è mostrato in Figura 4.61, a confronto con lo spettro del materiale non rivestito e con quello della cera d'api vergine. In accordo con lo studio

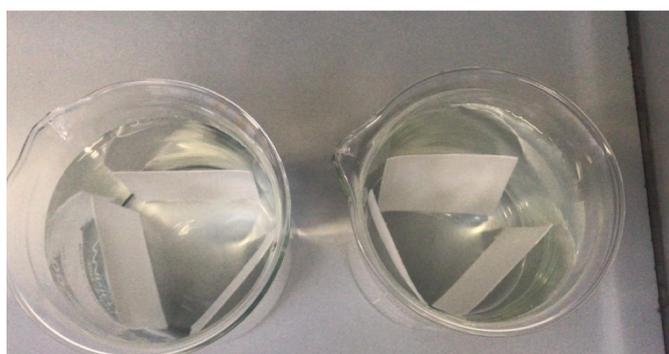
condotto da Oliveira et al [41], la cera d'api mostra deboli interazioni con il PLA riscontrabili nello spettro IR del campione rivestito. I picchi nella regione vicina a 2900 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  corrispondono allo stretching del legame C-H presente nel PLA e nella cera d'api. L'intensità dei picchi risulta maggiore per i campioni rivestiti con la soluzione a base di cera d'api probabilmente dovuta alla presenza di idrocarburi alifatici caratteristici della cera d'api. La banda intorno ai 1750  $\text{cm}^{-1}$  corrisponde allo stretching del gruppo carbonile (C=O), presente



**Figura 4.61:** Confronto tra gli spettri FTIR-ATR di Shogun Heat Resistant PLA, cera d'api naturale e campioni con rivestimento di cera d'api.

nella struttura del PLA e i picchi intorno a 1740 e 1720  $\text{cm}^{-1}$  sono attribuiti alle aldeidi alifatiche presenti nella cera d'api. La coalescenza di questi picchi è indice probabile della debole interazione tra PLA e cera d'api. Sono quindi osservabili delle differenze tra gli spettri, oltre all'aumento dell'intensità dei picchi caratteristici della cera d'api sui campioni rivestiti che portano a supporre la presenza di interazione tra il substrato e il rivestimento tale da garantire una buona adesione della cera d'api al Shogun Heat Resistant PLA.

Per valutare l'applicabilità di questo rivestimento al particolare per lo snowboard che si intende produrre, è stata condotta la prova di assorbimento d'acqua secondo la normativa ISO 62 su 3 campioni di Shogun Heat Resistant PLA recanti il rivestimento in cera d'api e su 3 campioni non rivestiti. In Figura 4.62 è visibile lo svolgimento della prova per la quale i campioni sono stati immersi per 24 ore in acqua demineralizzata a temperatura ambiente in due contenitori separati.



**Figura 4.62:** svolgimento della prova di assorbimento di acqua sui provini di Shogun Heat Resistant PLA rivestiti e non rivestiti.

In Tabella 4.9 sono riportati i valori della massa dei campioni prima e dopo l’immersione in acqua e i coefficienti di assorbimento d’acqua calcolati con l’espressione 3.6.

**Tabella 4.9:** massa e coefficiente di assorbimento di acqua per i campioni di Shogun Heat Resistant PLA con e senza rivestimento in cera d’api.

Campione	$m_1$ [g]	$m_2$ [g]	$C$ [%]
S1	4,2842	4,3163	0,75
S2	4,1721	4,2046	0,78
S3	4,1900	4,2243	0,82
S1+BW	4,1384	4,1699	0,76
S2+BW	4,2741	4,3088	0,81
S3+BW	4,0658	4,1029	0,91

Differentemente da quanto ci si potesse aspettare i valori di assorbimento d’acqua per i campioni rivestiti non sono risultati migliori rispetto a quelli dei campioni non recanti il rivestimento infatti, la media dei coefficienti di assorbimento d’acqua è in entrambi i casi 0,8% pari all’assorbimento di circa 30 mg di acqua in 24 ore per ogni campione. Questo risultato può indicare un ricoprimento non uniforme o non sufficiente da parte del rivestimento. Una possibile alternativa potrebbe essere quella di ripetere il procedimento con due o più strati di soluzione a base di cera d’api per verificare se una quantità maggiore e distribuita in modo più uniforme possa migliorare non solo l’idrofobicità in termini di angolo di contatto, come affermato dallo studio di Oliveira et al [41], ma anche in termini di resistenza all’umidità e quindi di assorbimento d’acqua.

I valori ottenuti sono comunque confrontabili con quelli previsti per l’ABS con cui vengono realizzati i *sidewall* Isodur che presenta un coefficiente di assorbimento,  $C$ , pari allo 0,9%.

## Capitolo 5

### Prototipo di *sidewall* per tavola da snowboard *freeride*

Nel presente capitolo verrà descritto il processo di progettazione e realizzazione del particolare per tavola da snowboard *freeride* oggetto di questo studio di tesi, il *sidewall*.

Come conseguenza delle considerazioni fatte in merito alle caratteristiche e alle tecnologie presenti sul mercato e non, a proposito dei *sidewall*, il lavoro principale si è incentrato sulla scelta del materiale, della tecnologia di processo e dell'ottimizzazione del disegno vero e proprio, già presente per l'obiettivo finale di Rg.PoliTo Glide Team e realizzato in collaborazione con RGTech come prosecuzione di un precedente lavoro di Tesi svolto da Guglielmo Marchesa.

Si ricorda brevemente che il *sidewall* di uno snowboard ha la funzione principale di proteggere il *core* di legno da urti accidentali e piccole incisioni causate da rametti o piccole pietre durante la discesa in neve fresca, nel caso di uno snowboard *freeride*; inoltre è un elemento che contribuisce alla trasmissione della pressione dal piede del *rider* alle lamine e quindi alla neve atta alla conduzione di curve in modo omogeneo. Proprio in fase di curva, in particolare alle velocità elevate, si ha l'insorgere di vibrazioni e del cosiddetto *chattering*, piccoli saltelli che inducono sollecitazioni piccole ma ripetute, in ultimo sulle ginocchia del *rider*, le quali possono essere attenuate con un *design* dei *sidewall* appropriato.

Per le suddette ragioni vengono scelti polimeri leggeri dotati di buona rigidità e capaci di resistere agli urti efficacemente. L'obiettivo della realizzazione di un prototipo è stato quello di mantenere le prestazioni dei *sidewall* attualmente in commercio basandosi sull'esperienza e sui dati forniti dalle schede tecniche, non avendo a disposizione il componente effettivo su cui eseguire dei test al momento del presente studio, utilizzando un materiale che fosse maggiormente ecosostenibile.

La progettazione della tavola da snowboard, e quindi del *sidewall*, è stata fatta ispirandosi alla tecnologia Framewall descritta nel capitolo 1 [17], apportando opportune modifiche, in collaborazione con l'ufficio tecnico dell'azienda RGTech, partner del progetto Rg.PoliTo Glide, con il programma Catia V5. Si è deciso dunque di progettare un *sidewall* a sezione di trapezio rettangolo che percorresse l'intero perimetro della tavola e recante un'insenatura nella parte interna per poter accogliere il *core* in legno, caratterizzato da una protuberanza complementare a quella del *sidewall*, rappresentato in sezione in Figura 5.1. Con questa particolare geometria e l'accoppiamento meccanico tra i due corpi si vuole ottenere una trasmissione più efficace degli sforzi e una riduzione del "rumore di fondo" vibrazionale che si genera, come già detto, durante il moto a elevate velocità.

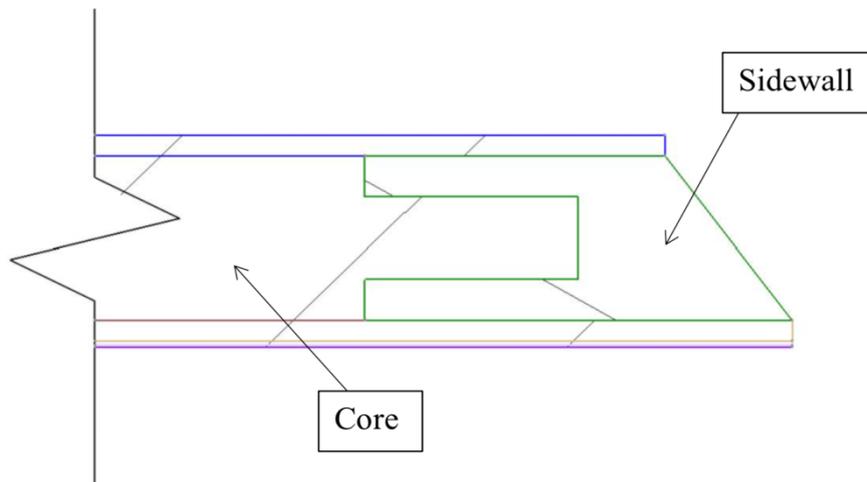


Figura 5.1: Sezione trasversale dell'accoppiamento tra *core* e *sidewall*.

La tecnologia di manifattura additiva FDM è stata scelta per la sua versatilità nell'impiego di materiali diversi e nel rapido adattamento alle esigenze di un *design* in fase di sviluppo, senza escludere il vantaggio della riduzione degli scarti di materiale, inevitabile con il tradizionale processo di profilatura del *sidewall* a partire da una lastra, o barra, di materiale estruso.

Per la scelta dei materiali ci si è ispirati all'idea dei *sidewall* elastomerici descritta nel capitolo 1, che veniva applicata allo sci [16], pensando che potesse essere una innovazione radicale e funzionale anche per quanto riguarda lo snowboard. Di seguito verranno esplicitate le scelte e le ragioni.

Disponendo solamente della scheda tecnica dei *sidewall* in ABS Isodur i confronti che possono essere fatti in modo diretto sono riguardanti la densità, la durezza e l'assorbimento di acqua, i quali sono stati i parametri principali per la scelta dei materiali Shogun Heat Reistant PLA e Kyotoflex Bioflex candidati per realizzazione del prototipo, i cui dati sono riassunti in Tabella 5.1.

Tabella 5.1: Caratteristiche fisico meccaniche di confronto tra ABS, Shogun Heat Resistant PLA e Kyotoflex Bioflex

Materiale	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	Durezza Sh/D	Assorbimento d'acqua [%]
ABS Isodur	1.02	67	0,9
Shogun HR PLA	1,3	85	0,8
Kyotoflex Bioflex	1,4	60,7	0,9

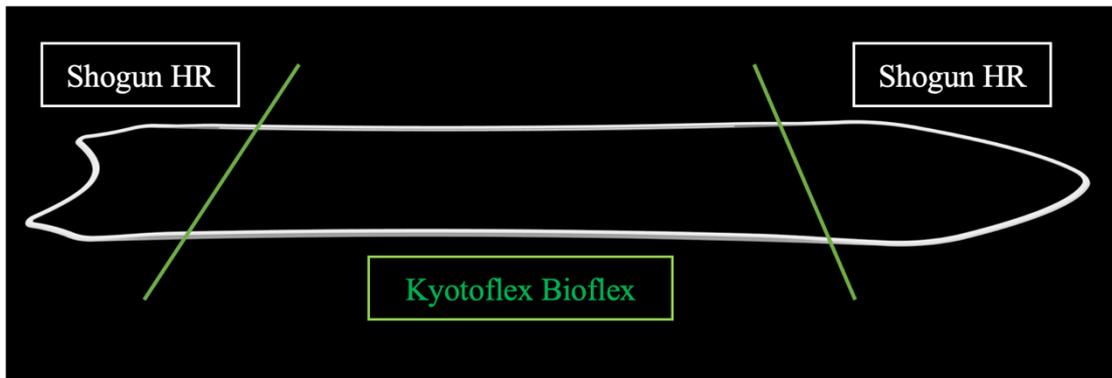
In base a questi criteri si evince che le caratteristiche di Shogun Heat Resistant PLA e Kyotoflex Bioflex sono confrontabili con quelle dell'ABS, soprattutto in termini di

assorbimento di acqua, caratteristica indispensabile e imprescindibile per un utilizzo efficace sulla neve. Per quanto riguarda la densità del materiale e, di conseguenza, la massa del particolare finito, l'ABS possiede densità minore tuttavia, il processo di additive permette di ottenere un componente con una percentuale di riempimento minore del 100% senza pregiudicare la superficie esterna la quale, essendo formata da *layers* perimetrali, possiede una superficie paragonabile a quella del materiale solido in termini di densità mostrando piccole differenze nella finitura superficiale che è caratterizzata da una rugosità leggermente più accentuata per il particolare stampato 3D. Questo difetto può però contribuire ad una migliore adesione del *sidewall* al *core*, per mezzo di incollaggio, la quale viene migliorata solitamente per mezzo di sabbiatura. Per cui, ipotizzando un riempimento (*infill*) dell'80% durante la stampa e un volume unitario di materiale, si giunge a una massa pari a 1,04 g per Shogun Heat Resistant PLA e 1,12 g per Kyotoflex Bioflex, molto più vicina al valore dell'ABS. Infine, per quanto riguarda i valori di durezza, Shogun Heat Resistant PLA mostra un risultato superiore incoraggiante mentre Kyotoflex Bioflex, seppur con un valore di durezza Shore D minore, possiede le caratteristiche uniche di un materiale elastomerico il quale può subire perforazione e intaglio ma senza pregiudicare l'integrità del particolare in quanto non si verifica l'insorgere di cricche superficiali che possono propagarsi facilmente, specialmente alle basse temperature, grazie alla presenza di particelle sferoidali gommose le quali, come discusso in precedenza, agiscono dissipando l'energia all'apice di una cricca.

Per quanto riguarda le altre prove eseguite sui suddetti materiali, le più significative per questo tipo di applicazione risultano essere quelle di flessione statica e fatica a flessione in quanto simulano meglio il comportamento in opera del particolare sottoposto ciclicamente a flessione in fase di discesa e durante i salti con lo snowboard. Sia Shogun Heat Resistant PLA che Kyotoflex Bioflex hanno mostrato un comportamento a fatica a flessione migliore rispetto ad un PLA standard, arrivando a rottura dopo oltre 120000 cicli. Per quanto riguarda i risultati ottenuti dalle prove di flessione statica, ma anche di resistenza all'impatto e di trazione statica, non si è scelto il materiale che ottenesse i risultati maggiori in termini di modulo, sforzo e deformazione a rottura, in quanto si è preferito selezionare un candidato che mostrasse un certo grado di deformazione e non andasse incontro a rottura fragile catastrofica. Infatti, una cricca presente nel *sidewall* può facilmente portare al danneggiamento del *core* e quindi della struttura dello snowboard se si è in presenza di un materiale prettamente fragile.

In Figura 5.2 è mostrata la geometria del *sidewall* in 3D in cui sono evidenziati i materiali utilizzati. Infatti, ispirandosi alla tecnologia della Olin Corporation [16], si è deciso di realizzare la parte centrale del *sidewall* perimetrale, in corrispondenza della *contact length* dello snowboard, distanza tra punti di contatto che separano *nose* e *tail*, con Kyotoflex Bioflex, evidenziato in colore verde in Figura 5.2, mentre per punta e coda della tavola, zone più sottili in termini di spessore e maggiormente soggette al cosiddetto "*crossing*" delle lamine da parte di altri sci o snowboard, soprattutto quando si creano code per poter

accedere agli impianti di risalita, con Shogun Heat Resistant PLA, il quale mostra valori di durezza e rigidità maggiore anche per spessori più ridotti.



**Figura 5.2:** Vista 3D del sidewall perimetrale e divisione delle aree realizzate con Shogun Heat Resistant PLA e Kyotoflex Bioflex

Viste le dimensioni ridotte del piatto di stampa si è dovuto suddividere il progetto iniziale del *sidewall* in 8 parti simmetriche per il lato destro e sinistro della tavola, fatta eccezione per il *nose*, per un totale di 17 pezzi. La punta, mostrata in Figura 5.3, deve garantire una continuità di forma per favorire la fluidodinamica durante la sciata.



**Figura 5.3:** Particolare del sidewall corrispondente al nose da realizzare in Shogun Heat Resistant PLA.

I 7 particolari in Shogun Heat Resistant PLA sono stati realizzati con i parametri di processo elencati in Tabella 5.2. Per questo materiale e questa tipologia di componente è stato necessario modificare alcuni parametri di stampa rispetto a quelli impostati per i provini, data la particolare geometria del pezzo, molto sottile, di spessore circa 1mm e con dimensione longitudinale molto maggiore rispetto alle altre due, pari a 20 cm circa, in quanto il componente tendeva a sollevarsi alle estremità e quindi arrivare al distacco

completo dal piano di stampa prima che la deposizione fosse completata. Questo comportamento è indice del fatto che la geometria, e in particolar modo l'*aspect ratio* di un manufatto, può influire negativamente sulla qualità di stampa, confermando l'ipotesi descritta dal criterio di forma, presentato nel paragrafo 2.2 con la formula 2.7.

**Tabella 5.2:** Parametri di stampa per i *sidewall* in Shogun Heat Resistant PLA

<b>Shogun Heat Resistant PLA</b>	
Estrusore [mm]	0,4
Temperatura estrusore [°C]	210
Temperatura piatto [°C]	90
Supporto di stampa	Scotch di carta
Ventilazione [%]	0
Velocità di stampa [mm/s]	50
Larghezza del <i>road</i> [mm]	0,45
Raft offset from part [mm]	4,2
Infill [%]	80
Top /Bottom Solid Layers	2
Perimetri	2

Il comportamento di questo materiale, dovuto probabilmente alla presenza del talco, per natura cattivo conduttore di calore, può essere aggirato aumentando le temperature di estrusione e del piatto di stampa in modo da diminuire la viscosità del materiale e ritardare il raggiungimento della temperatura di transizione vetrosa alla quale questa bioplastica inizia a mostrare fenomeno di *shrinkage*.

Per i restanti 10 particolari, realizzati con Kyotoflex Bioflex, non si sono riscontrate difficoltà in termini di adesione al piatto di stampa e i parametri di processo utilizzati sono riportati in Tabella 5.3.

Tabella 5.3: Parametri di stampa per i sidewall in Kyotoflex Bioflex

Kyotoflex Bioflex	
Estrusore [mm]	0,4
Temperatura estrusore [°C]	200
Temperatura piatto [°C]	70
Supporto di stampa	Nastro di carta
Ventilazione [%]	0
Velocità di stampa [mm/s]	50
Larghezza del road [mm]	0,45
Raft offset from part [mm]	4
Infill [%]	80
Support infill [%]	20
Top /bottom solid layers	2
Perimetri	2

Gli elementi della parte centrale del *sidewall* recano una scanalatura, come descritto in precedenza. Per poter stampare questa parte è stato necessario aggiungere dei supporti in grado di pontare la struttura i quali sono stati poi rimossi dopo la stampa. In Figura 5.4 a) è mostrato il disegno tridimensionale dell'elemento del *sidewall* numero 5 e, in Figura 5.4 b),

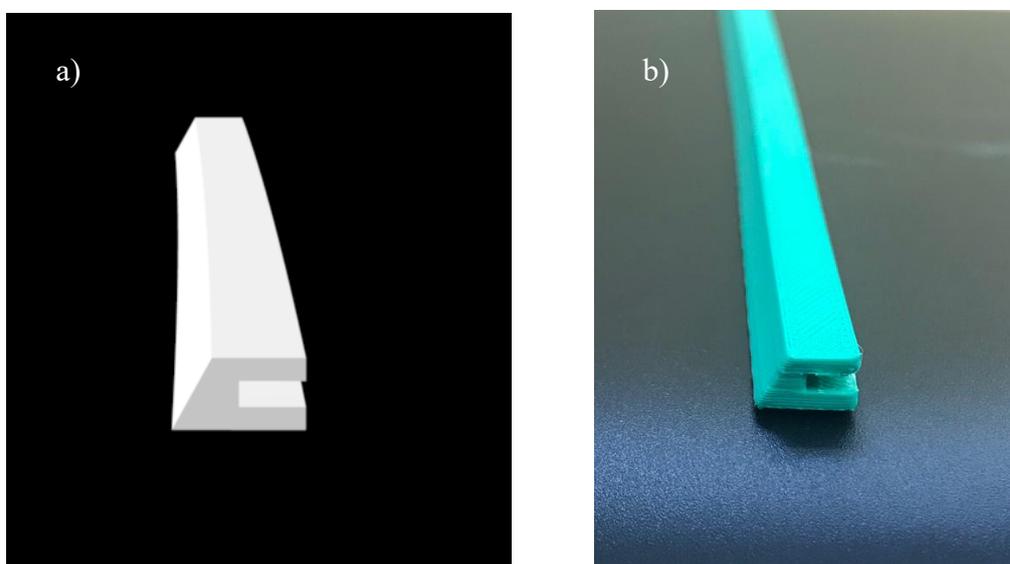


Figura 5.4: elemento *sidewall* numero 5 a) cad, b) risultato finale

lo stesso elemento stampato dopo la rimozione del *raft*, tappetino aggiunto per aumentare l'adesione al piatto di stampa, e del supporto.

Il processo di stampa effettivo delle parti è durato circa 20 ore le quali possono essere sicuramente ridotte con l'esperienza dando la possibilità di incrementare le velocità di stampa, o con una geometria differente dei componenti, considerando di utilizzare lo stesso tipo di macchina FDM.

Infine, in Figura 5.5 è mostrato come saranno assemblati i componenti costituenti il *sidewall* nella forma finale della tavola da snowboard, i quali verranno montati sul *core* in legno di balsa e, insieme, costituiranno il prototipo numero 1 del progetto RG. PoliTo Glide Team.



**Figura 5.5:** disposizione dei particolari costituenti il sidewall pronti per l'assemblaggio con il core.



## Conclusioni

Nell'ambito del presente lavoro di Tesi sono stati caratterizzati dal punto di vista termico, reologico e compositivo 8 materiali in forma di filo per stampa 3D FDM: Performance ABS, Ecogenius PLA, Kyotoflex Bioflex, Shogun Heat Resistant PLA, Buzzed Beer-Filled PLA, Pro PLA, Entwined Hemp-Filled PLA, Wound Up Coffee-Filled PLA. Dopo aver effettuato anche delle prove di durezza e di assorbimento d'acqua su tutti i materiali, sono stati selezionati Kyotoflex Bioflex, Shogun Heat Resistant PLA, Entwined Hemp-Filled PLA e, successivamente PLA Verde Filoalfa, con i quali sono stati stampati dei provini con le stesse dimensioni e orientazione di stampa, ottimizzando parametri di processo, quali le temperature e le velocità di stampa, al fine di ottenere una migliore qualità del manufatto e favorire, contemporaneamente, le prestazioni meccaniche. Questi provini sono stati sottoposti a prove di trazione statica, flessione statica, fatica a flessione e impatto Izod al fine di valutare similitudini e differenze, in termini prestazionali, dipendenti dalle caratteristiche del materiale vergine con l'obiettivo di identificare materiali appropriati per la realizzazione dei *sidewall* per un prototipo di tavola da snowboard *freeride*.

Dalle analisi termiche è stato possibile evincere differenze per quanto concerne il comportamento degradativo, la cristallinità e le temperature di fusione, parametri importanti nella determinazione delle temperature di processo. Attraverso le analisi reologiche si è evidenziato il comportamento non newtoniano, più marcato per basse velocità di deformazione, di Shogun Heat Resistant PLA, Kyotoflex Bioflex e Entwined Hemp-Filled PLA, il quale si è dimostrato avere un effetto significativo sulla qualità di stampa, in particolare per quanto riguarda la stabilità dimensionale dei *roads* di filamento estruso e poi depositato, chiamati *beads*.

Considerando l'applicazione finale e il fatto che il componente commerciale di confronto in ABS non sia stato reperibile, le considerazioni fatte, in termini di assorbimento d'acqua, durezza, modulo e densità, sono state effettuate in confronto ai dati presenti in letteratura e alle schede tecniche fornite dai produttori di *sidewall*.

Le prove di assorbimento d'acqua hanno mostrato un valore analogo a quello richiesto per l'ABS, pari allo 0,9 %, per i tre materiali selezionati, con un valore superiore per Entwined Hemp-Filled PLA, data la presenza di carica di origine vegetale e la mancanza di cariche di origine minerale, presenti invece in Shogun Heat Resistant PLA, per il 17% in massa, e in Kyotoflex Bioflex, *blend* immiscibile di PLA e gomma, caricato con carbonato di calcio e talco. Per migliorare l'idrofobicità di questi materiali è stato realizzato un rivestimento a base di cera d'api su provini stampati 3D di Shogun Heat Resistant PLA; nonostante i

miglioramenti attesi in termini di assorbimento d'acqua non siano stati raggiunti con le prove effettuate, si ipotizza che uno studio più approfondito sull'interazione della superficie del PLA stampato 3D e il rivestimento, unito a revisioni sulla composizione della soluzione a base di cera d'api, possano portare a miglioramenti in termini di resistenza all'acqua a lungo termine.

Per realizzare il prototipo dei *sidewall* sono state effettuate considerazioni riguardanti le proprietà meccaniche di Shogun Heat Resistant PLA, Kyotoflex Bioflex, Entwined Hemp-Filled PLA e PLA Verde Filoalfa, come materiale di confronto, essendo una formulazione di PLA colorato standard per stampa 3D FDM.

Per quanto riguarda le prove di trazione statica il materiale che ha mostrato valore più vicino a quello richiesto per i *sidewall* in ABS è stato Shogun Heat Resistant PLA con un modulo elastico a trazione pari a 1,5 GPa, valore intermedio tra quello ottenuto per Entwined Hemp-Filled PLA e Kyotoflex Bioflex.

Le prove di resistenza a flessione statica hanno mostrato lo stesso comportamento ottenendo i valori intermedi di sforzo massimo a trazione per Shogun Heat Resistant PLA pari a 15,1 MPa; anche in questa prova Kyotoflex Bioflex è stato il materiale che ha mostrato deformazione maggiore pari al 51,5%.

Il comportamento a fatica, di importanza fondamentale per l'applicazione finale dei materiali selezionati, ha fornito il risultato migliore per Shogun Heat Resistant PLA, in quanto la durata della prova è stata pari a 120000 cicli, prima di giungere a rottura, mentre PLA Verde Filoalfa è risultato essere molto fragile e terminare la prova dopo circa 7000 cicli. Entwined Hemp-Filled PLA ha mostrato un comportamento analogo al PLA standard, con una dispersione maggiore dei risultati.

La resistenza all'impazzo Izod ha confermato i dati ottenuti dalle precedenti prove ottenendo valori intermedi per Shogun Heat Resistant PLA e valori confrontabili di resistenza all'urto a -20°C pari a circa 5 kJ/m<sup>2</sup>.

Viste e considerate le suddette motivazioni è stata possibile la realizzazione del prototipo dei *sidewall* per uno snowboard *freeride* con i materiali Shogun Heat Resistant PLA e Kyotoflex Bioflex al fine di ottenere una combinazione di resistenza e flessibilità, caratteristiche fondamentali per questa tipologia di attrezzatura sportiva.

Nel corso di questo lavoro di Tesi si è evidenziata la mancanza di regolamentazioni per quanto riguarda la caratterizzazione dei materiali e dei componenti realizzati con la tecnica di manifattura additiva FDM e quindi la necessità di realizzare delle norme apposite per una maggiore confrontabilità dei risultati ottenuti dalle aziende e dai consumatori finali, in termini di controllo qualità. A tal proposito si sono individuate le prove che risultano essere maggiormente influenti per la scelta di un materiale per FDM al fine della realizzazione di

particolari per attrezzature sportive invernali quali lo snowboard e si propone un protocollo di validazione per poter individuare i candidati per l'applicazione proposta.

Se si investiga un materiale commerciale, si assume che la filabilità sia garantita per le temperature di processo indicate dal produttore. Di seguito vengono elencati i passaggi che si ritengono necessari al fine di ottenere una panoramica delle caratteristiche che il materiale deve possedere:

- Prova di Durezza Shore D che deve garantire un valore  $\geq 60$  Sh/D.
- Assorbimento d'acqua su provini stampati  $3D \leq 0,9$  %.
- Calcolo del coefficiente di deformazione  $A$  inferiore all'unità, valutato con l'equazione 2.7, al fine di determinare la lunghezza,  $l$ , e lo spessore,  $h$ , critico per impedire la deformazione del componente durante il processo di stampa. In mancanza di dati, quali il coefficiente di espansione termica del materiale investigato, si consiglia l'esecuzione di una prova di stampa realizzando un provino a sezione rettangolare di larghezza 8-10mm, spessore 5mm e lunghezza pari alla dimensione massima del piano di stampa, per valutare l'entità della deflessione del provino che simula un particolare del *sidewall* realizzato con la metodologia descritta nel presente lavoro al capitolo 5.
- Prova di Flessione statica con risultati valutabili in funzione della rigidità flessionale che si intende ottenere per lo snowboard prodotto.
- Prova di resistenza all'urto Izod a temperatura ambiente e a basse temperature, pari a circa  $-20^{\circ}\text{C}$ .

I passaggi sopraelencati potrebbero non essere sufficienti per una caratterizzazione completa ed esaustiva al fine di assicurare l'applicabilità della tecnologia e del materiale al prodotto finale, poiché costituiscono un'ipotesi formulata sulla base dell'esperienza condotta in questo lavoro di Tesi, in collaborazione con l'attività del Team Studentesco RG.PoliTo Glide e necessitano di ulteriore investigazione, cominciando con il test in pista del prototipo dello snowboard completato, per verificare i criteri di *riding feel* e le prestazioni meccaniche attese unito ad ulteriore ricerca per quanto riguarda la ripetibilità e la confrontabilità dei risultati ottenuti dalle suddette prove.



## Bibliografia

- [1] [www.minambiente.it](http://www.minambiente.it)
- [2] [www.vintagesnow.net](http://www.vintagesnow.net)
- [3] Tesi di laurea: *Lo snowboard in Italia e verso le Olimpiadi* - Candidato: Fabio Perricone - Relatore: Prof. Gioachino Kratter – Anno Accademico: 2001-2002
- [4] [www.mechanicsofsport.com](http://www.mechanicsofsport.com)
- [5] Brennan et al, 2003, *Modelling the mechanical characteristics and on-snow performance of snowboards*, Isea Sports Engineering 6, 193-206.
- [6] [www.k2sports.com](http://www.k2sports.com)
- [7] Grewal et al, 2006, *Experimental measurement of selected snowboard mechanical properties*, Journal of ASTM International, Vol. 3, No. 8, 75-81.
- [8] Subic et al, 2009, *Investigation of snowboard stiffness and camber characteristics for different riding styles*, Isea Sports Engineering 11, 93-101.
- [9] Ka Wai Lee - *Full Customisation, Quick Performance Estimation and Optimisation of Parametric Snowboard Design* - School of Aerospace, Mechanical and Manufacturing Engineering, RMIT University, Australia, December 2013
- [10] [www.semanticscholar.org](http://www.semanticscholar.org)
- [11] [www.isosport.com/en](http://www.isosport.com/en)
- [12] Ronghell Technology Shenzhen, 2016, *Methods of Fabricating Snowboard and Ski and the Apparatuses Thereof*, People's Republic of China Patent CN104415528 B.
- [13] Sbf Technology Shenzhen, 2013, *3D sidewall snowboard*, Taiwan Patent TW201440855A.
- [14] K-2 Corporation US, 2004, *Snowboard with Partial Sidewall*, Japan JP2004505737A.
- [15] Skis Rossignol, 2006, *Ski or other snowboard comprising rigid, distinct side walls and process for producing such*, Deutsches patent DE60022596.
- [16] Olin Corporation, Cheshire, Conn., 1987, *Snow ski with elastomeric sidewalls*, United States Patent US4639009.
- [17] [www.head.com/en](http://www.head.com/en)
- [18] [www.ispo.com/en](http://www.ispo.com/en)

- [19] [3dprintingindustry.com](http://3dprintingindustry.com)
- [20] Ligon S., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mühlaupt R., 2017, *Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing*. Chemical Review, 117 (15), 10212-10290.
- [21] Qureshi A.J., Mahmood S., Wong W.L.E., Talamona D., 2015, *Design for Scalability and Strength Optimisation for components created through FDM process*. Proceeding of the 20<sup>th</sup> International Conference on Engineering Design (ICED15), Milano, Italia, Vol.6.
- [22] Gibson I., Rosen D. W., Stucker B., 2010, *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*, Springer, New York, USA.
- [23] Tesi di Laurea: *Materiali Polimerici per l'Additive Manufacturing: caratteristiche dei precursori e prestazioni meccaniche dei prodotti*, Candidato: Lamberti Danilo, Relatore: Claudio Badini, Politecnico di Torino, Dicembre 2018.
- [24] Omar A. Mohamed, Syed H. Masood, Jahar L. Bhowmik, 2015, *Optimization of fused deposition modeling parameters: a review of current research and future prospects*, Adv. Manuf. 3, 42-53.
- [25] Chacón J.M., Caminero M.A., García-Plaza E., Nùñez, 2017, *Additive Manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection*, Materials and Design 124: 143-157.
- [26] Es-Said O. S., Foyos J., Noorani R., Mendelson M., Marloth R., Pregger B. A., 2000, *Effect of layer orientation on mechanical properties of rapid prototyped samples*. Materials and Manufacturing Processes, 15 (1): 107-122.
- [27] J.M.G. Cowie, Valeria Arrighi, 2007, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Third edition, CRC Press Taylor and Francis Group, USA.
- [28] Chad Duty, Christine Ajinjeru, Vidya Kishore, Brett Compton, Nadim Hmeidat, Xun Chen, Peng Liu, Ahmed Arabi Hassen, John Lindahl, Vlastimil Kunc, 2018, *What makes a material printable? A viscoelastic model for extrusion-based 3D printing of polymers*, Journal of Manufacturing Processes 35: 526-537.
- [29] Wang T-M, Xi J-T, Jin Y., 2007, *A model research for prototype warp deformation in the FDM process*, Int. J. Advanced Manufacturing Technology, 33: 1087-1096.
- [30] Castellani Leonardo, Longo Aldo, Pasquali Francesco, *Polimeri Stirenici Termoplastici, Raffinazione e Petrochimica*, Treccani Vol II.
- [31] [www.3deurope.net](http://www.3deurope.net)
- [32] Rupinder Singh, Sunpreet Singh, Karan Mankotia, 2016, *Development of ABS based wire as feedstock filament of FDM for industrial applications*, Rapid Prototyping Journal 22 / 2: 300-310.
- [33] [www.european-bioplastics.org](http://www.european-bioplastics.org)

- [34] Hans-Josef Endres, Andrea Siebert-Raths, 2011, *Engineering Biopolymers: marketing, manufacturing, properties and applications*, Hanser, Munich.
- [35] Ana Pilar Valerga, Moisés Batista, Jorge Salguero, Frank Girot, 2018, *Influence of PLA Filament Conditions on Characteristics of FDM Parts*, Materials 11: 1322.
- [36] <http://treedfilaments.com/3d-printing-filaments>
- [37] <https://eu.3dfuel.com/collections>
- [38] <https://canadiangreenfield.com/hemptrain/>
- [39] [www.filoalfa3d.com/it/](http://www.filoalfa3d.com/it/)
- [40] [www.roboze.com](http://www.roboze.com)
- [41] Mônica Oliveira Reis, Henrique de Santana, Ana Paula Bilck, Maria Victoria Eiras Grossmann, Fabio Yamashita, 2018, *Characterization of coated biodegradable trays by spectroscopic techniques*, Industrial Crops & Products, 112: 511-514
- [42] Elena Velickova, Eleonora Winkelhausen, Slobodanka Kuzmanova, Vitor D. Alves, Margarida Moldão-Martins, 2013, *Impact of chitosan-beeswax edible coatings on the quality of fresh strawberries under commercial storage conditions*, LWT-Food Science and Technology, 52: 80-92.
- [43] Gianluca Cicala, Davide Giordano, Claudio Tosto, Giovanni Filippone, Antonino Recca, Ignazio Blanco, 2018, *Poly lactide (PLA) Filaments a Biobased Solution for Additive Manufacturing: Correlating Rheology and Thermomechanical Properties with Printing Quality*, Materials 11: 1191.
- [44] Thanki Paragkumar N., Dellacherie Edith, Six Jean-Luc, 2006, *Surface characteristics of PLA and PLGA films*, Applied Surface Science 253:2758-2764.
- [45] George Socrates, 2001, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies- Table and Charts*-Third Edition, John Wiley & Sons, LTD.
- [46] Chunmei Zhang, Yun Huang, Chunhui Luo, Long Jiang, Yi Dan, 2013, *Enhanced ductility of polylactide materials: Reactive blending with pre-hot sheared natural rubber*, J Polym Res 20:121-130.
- [47] Josef Valentin Ecker, Andreas Haider, Ivana Burzic and Axel Huber, 2019, *Mechanical properties and water absorption behaviour of PLA and PLA/wood composites prepared by 3D printing and injection moulding*, Rapid Prototyping Journal, 25 / 4:672-678
- [48] Tesi di Laurea: *Progettazione di una tavola da snowboard innovativa: dallo studio analitico a quello sperimentale*, Candidato: Marchesa Guglielmo, Relatori: Badini Claudio, Ugues Daniele, Luglio 2018



## Ringraziamenti

Sono tante le persone che mi hanno supportato in questo lavoro di Tesi e durante tutto il corso di questo importante percorso a cui devo i miei ringraziamenti. Il ringraziamento più grande va ai miei genitori, senza i quali non sarebbero mai esistiti i presupposti per il raggiungimento di questo prestigioso traguardo e senza i quali non sarei mai diventata la persona che sono fiera di essere. Li ringrazio per aver sempre supportato ogni mia scelta, per avermi dato fiducia e per avermi sempre capito in occasione dei ricorrenti momenti di difficoltà. Li ringrazio perché, dimostrandomi quanto sono orgogliosi di me, mi hanno garantito stimoli e motivazioni. Insieme a loro voglio ringraziare i miei nonni, che hanno sempre mostrato di essere orgogliosi di me, qualunque cosa succedesse. Un ringraziamento particolare va alle professoresse Raffaella Sesana e Daniela Maffiodo per avermi dato l'opportunità di svolgere questo progetto e per la loro costante gentilezza, disponibilità e per la loro figura all'interno del RG.PoliTo Glide Team. Un sentito grazie va al Prof. Alberto Frache per la disponibilità e gentilezza dimostratemi fin dal primo giorno. Lo ringrazio per avermi dato l'opportunità di sviluppare liberamente e in autonomia il presente progetto e per aver contribuito significativamente alla mia crescita professionale. Un importante ringraziamento ed un attestato di stima va alla Professoressa Rossella Arrigo, un supporto accademico insostituibile nell'ambito di questo lavoro di Tesi. La ringrazio per la pazienza e la disponibilità, oltre che per l'immane gentilezza. Ringrazio anche il Professor Daniele Battezzatore, di fondamentale importanza nel lavoro svolto presso la sede del Politecnico di Alessandria. Ringrazio in modo particolare i miei colleghi del RG.PoliTo Glide Team, fidati compagni di avventura della maggior parte del mio ultimo anno universitario e diventati soprattutto amici. Per questo grazie a Guglielmo, Sofia, Filippo, Ettore, Luca, Luigi e Riccardo. Un grazie speciale va a Titti che ringrazio per la sua perenne pazienza, per il suo immane sostegno e per i suoi sempre utili consigli. La ringrazio perché ha sempre dimostrato fiducia nelle mie capacità e mi ha aiutata a comprendere quelle che erano le priorità. Un ringraziamento va infine a tutti i miei amici e amiche, soprattutto a Carlotta, Silvia, Simona, Clara, Momo e Antonello i quali hanno saputo sostenermi e rendere migliori anche i momenti più difficili e a tutte le persone che, ognuna a proprio modo, hanno contribuito a riempire e rallegrare le mie giornate di studio.