



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

A.a. 2020/2021

Sessione di Laurea Luglio 2021

Riciclo di mascherine chirurgiche:

Ottimizzazione materiale per stampa 3D FDM

Relatori:

Alberto Frache

Daniele Battezzore

Candidato:

Federico Cascio Ingurgio

Indice

1. Introduzione	1
2. Stato dell'arte	2
2.1. Generalità sulle mascherine	2
2.1.1. Classificazione	2
2.1.2. Struttura e materiali	4
2.1.3. Impatto ambientale	6
2.2. Stampa 3D FDM	10
2.2.1. Polipropilene	12
2.2.2. Materiali riciclati	14
3. Materiali e metodi	18
3.1. Materiali utilizzati	18
3.2. Metodi e strumenti	22
3.2.1. Preparazione delle formulazioni	22
3.2.2. Prove di caratterizzazione	26
3.2.3. Stampabilità tramite FDM	31
3.2.4. Caratterizzazione delle formulazioni finali	38
4. Risultati e discussione	42
4.1. Preparazione delle formulazioni	42
4.1.1. Formulazioni con PP Copo	42
4.1.2. Formulazioni con PP Talco	43
4.1.3. Formulazioni con polvere di talco e PP Copo	43
4.2. Prove di caratterizzazione	45
4.2.1. Analisi di calorimetria differenziale a scansione	45
4.2.2. Analisi termogravimetriche	53
4.2.3. Analisi reologiche	59
4.3. Stampabilità tramite FDM	71
4.3.1. Pellettizzazione	71
4.3.2. Filatura	74
4.3.3. Stampa 3D FDM	79
4.4. Caratterizzazione delle formulazioni finali	86
4.4.1. Analisi termogravimetriche	86
4.4.2. Analisi reologiche	88
4.4.3. Prove meccaniche di trazione	93

4.4.4. Analisi al SEM	99
5. Conclusioni	103
6. Bibliografia e sitografia	104

1. Introduzione

Il virus “SARS-CoV-2”, generalmente conosciuto col nome “COVID-19”, fu identificato per la prima volta alla fine del 2019 presso la città cinese di Wuhan. Nel 2020, tale virus è stato la causa della prima pandemia del ventunesimo secolo, rivoluzionando le nostre abitudini quotidiane. L’esempio più lampante dei suddetti cambiamenti è quello relativo all’adozione delle mascherine come mezzo per la riduzione del contagio: secondo i dati raccolti dal sito web *statista.com*, nel gennaio 2021, in Italia, la percentuale di persone che indossavano sempre la mascherina fuori dalla propria abitazione era pari al 93,9% [1].

Nella maggior parte dei casi, questi dispositivi di protezione individuale (“DPI”) sono monouso e costituiti da fibre polimeriche. Inoltre, secondo la normativa italiana le mascherine sono classificabili come “rifiuti urbani” e vanno dunque conferiti insieme agli altri rifiuti domestici indifferenziati [2]. Ciò implica che tali DPI non vengono riciclati in Italia e quindi, vista la loro diffusione capillare, i materiali che li costituiscono hanno un impatto negativo non indifferente sull’ambiente.

Per questo motivo, un recente studio ha analizzato nel dettaglio le mascherine chirurgiche monouso al fine di definirne la composizione e delineare possibili strategie di riciclo [3]. Il principale materiale costituente è risultato essere polipropilene (PP), un tipo di polimero precedentemente studiato per l’utilizzo come filamento nella tecnica di stampa 3D Fused Deposition Modeling (FDM) [4][5].

Il presente lavoro nasce quindi con l’obiettivo di coniugare gli studi sopra citati, sviluppando un materiale per stampa 3D FDM costituito totalmente o parzialmente da PP riciclato dalle mascherine. Il lavoro sperimentale è stato svolto presso la sede del Politecnico di Torino di Alessandria, analizzando dei materiali a base polipropilene con formulazione variabile, contenenti diverse percentuali di PP derivante da mascherine chirurgiche. Inizialmente si sono preparati in piccola scala (circa 12 g) dei campioni con composizioni varie, i quali sono stati successivamente caratterizzati tramite prove reologiche, termogravimetriche (TGA) e calorimetriche (DSC).

Alla luce dei dati così ricavati sono state selezionate due formulazione specifiche, le quali sono state prodotte in quantità maggiore (centinaia di grammi) per mezzo di un estrusore bivate e adeguatamente testate come materiale per stampa FDM, sia per quanto riguarda la pellettizzazione, che la filatura, che per le operazioni di stampa vere e proprie.

Infine, sono state svolte ulteriori prove di caratterizzazione sugli oggetti realizzati, analizzandone la percentuale effettiva di filler, il comportamento reologico, le proprietà meccaniche e visualizzandoli al microscopio elettronico a scansione (SEM).

2. Stato dell'arte

In questo paragrafo verranno discusse le caratteristiche ed i tipi di mascherine presenti sul mercato, con particolare attenzione alle mascherine chirurgiche, oggetto del lavoro di tesi. La seconda parte sarà invece dedicata alla tecnica di stampa 3D conosciuta come Fused Deposition Modeling, analizzando in particolare il polipropilene ed i polimeri riciclati per stampa FDM.

2.1. Generalità sulle mascherine

Quelle che generalmente vengono definite “mascherine” sono dei dispositivi di protezione individuale (“DPI”) utilizzati per l’isolamento delle vie aeree, con il fine di evitare l’inalazione di sostanze nocive o tossiche o la diffusione di eventuali batteri provenienti dall’utente nell’aria circostante. Esistono diversi tipi di mascherine, che garantiscono filtrazioni più o meno efficaci e che quindi si prestano a determinati utilizzi. Di seguito è riportata una panoramica sulle principali mascherine presenti sul mercato, con particolare attenzione alle cosiddette “mascherine chirurgiche”, le quali sono state impiegate per la realizzazione sperimentale del nostro materiale. Infine, si analizzerà brevemente l’impatto ambientale delle mascherine chirurgiche costituite da polipropilene.

2.1.1. Classificazione

Una prima classificazione delle mascherine può essere realizzata considerandone il fine ultimo di utilizzo: da un lato si hanno i respiratori, i quali servono principalmente ad evitare l’ingresso di sostanze esterne dannose per le vie aeree, dall’altro si hanno le mascherine chirurgiche, utilizzate solitamente in campo medico, per limitare la diffusione delle esalazioni dell’utente [6]. All’interno di queste due macrocategorie si ha un’ulteriore differenziazione dovuta all’efficienza del dispositivo in termini di capacità di filtrazione.

I respiratori sono DPI monouso o riutilizzabili, generalmente impiegati in ambienti in cui è presente del particolato (fumi, polveri, aerosol, etc.) che, se inalato, può avere effetti nocivi sulla salute dell’utente. Sono provvisti di un filtro che presenta dei pori di una determinata grandezza e, talvolta, di valvola d’espiazione. Spesso i filtri di questi dispositivi presentano pori di taglia troppo grande, che non consentono l’isolamento da agenti patogeni esterni quali i virus. Tuttavia, fra i respiratori efficaci a livello nanometrico troviamo i modelli dello standard europeo FFP2 ed FFP3 (figura 2.1). Tali DPI sono i più indicati al fine di evitare il contagio dell’utente da parte di COVID-19, poiché la classificazione dello standard avviene in base alla percentuale di materiale esterno che penetra il dispositivo durante il test: <8% per FFP2, <2% per FFP3 [7].



Figura 2.1: A sinistra respiratore FFP2 privo di valvola d'espiazione, a destra respiratore FFP3 provvisto di valvola [8].

Le mascherine chirurgiche (figura 2.2) sono DPI monouso, impiegate al fine di evitare che l'aerosol proveniente dalle vie aeree dell'utente si diffonda nell'aria circostante e che, viceversa, l'aerosol esterno non raggiunga le vie aeree dell'utilizzatore. Esse, pertanto, limitano la diffusione di COVID-19 da parte di individui infetti, seppur non difendendo completamente da un potenziale contagio.



Figura 2.2: Esempio di mascherina chirurgica.

Questi dispositivi vengono classificati in tre diverse categorie dalla norma EN 14683:2019 [7], come riportato nella tabella 2.1: la "Type I" ha una capacità di filtrazione dei batteri leggermente inferiore rispetto alla "Type II" ed alla "Type IIR". Quest'ultima è inoltre resistente agli spruzzi e mantiene quindi più a lungo le sue proprietà quando viene in contatto con gocce di liquido.

Tabella 2.1: Requisiti della norma EN 14683:2019 per la classificazione delle mascherine chirurgiche [7].

Test	Type I	Type II	Type IIR
Efficienza di filtrazione batterica (BFE), (%)	≥ 95	≥ 98	≥ 98
Pressione differenziale (Pa/cm ²)	<40	<40	<60
Pressione di resistenza agli spruzzi (kPa)	Non richiesta	Non richiesta	16
Pulizia microbica (ufc/g)	≤ 30	≤ 30	≤ 30

2.1.2. Struttura e materiali

Esistono diverse mascherine chirurgiche disponibili sul mercato, che differiscono per materiali impiegati, struttura, tecnica di formatura, etc. Nonostante ciò, generalmente, questi DPI sono costituiti da tre distinti componenti: i lacci, il nasello ed il corpo principale. I lacci fissano il dispositivo alle orecchie, alla nuca e/o al collo dell'utente e contribuiscono assieme al nasello, che aderisce invece sul setto nasale, a mantenere in posizione il corpo principale della mascherina, il quale agisce da vero e proprio filtro.

I lacci possono aderire all'utente per via elastica o con un'allacciatura ed essere costituiti da fibre elastomeriche e/o da semplici fibre polimeriche. Battegazzore et al. hanno analizzato alcuni dei suddetti componenti, riscontrando matrici differenti non solo fra mascherine di tipo diverso, ma anche fra dispositivi appartenenti allo stesso lotto [3]. Fra i materiali presenti nei campioni vi erano poliammidi (PA6), poliuretani (elastame) e poliesteri (PET).

Il nasello è solitamente nascosto all'interno del corpo principale della mascherina, in corrispondenza del naso dell'utente. Può essere costituito da una striscia di materiale polimerico relativamente rigido o più comunemente da una lega di un metallo leggero, come l'alluminio.

Il corpo principale della mascherina costituisce la maggior parte del dispositivo ed è composto da degli strati di materiale polimerico, che schermano le vie aeree: una possibile struttura è mostrata nella figura 2.3 [6]. Questa parte del DPI può essere costituita da polimeri di diversa natura, come il poliacrilonitrile (PAN), il polivinilpirrolidone (PVP), il polistirene (PS), o l'alcool polivinilico (PVA), tuttavia il materiale più utilizzato è il polipropilene (PP). Generalmente si hanno tre strati costituiti da tessuto non tessuto, ovvero da fibre disposte in modo casuale, che formano un network:

- Strato esterno, costituito da fibre polimeriche realizzate tramite spunbonding.
- Strato filtrante, costituito da fibre polimeriche realizzate tramite meltblowing.
- Strato interno, anch'esso costituito da fibre polimeriche realizzate tramite spunbonding.

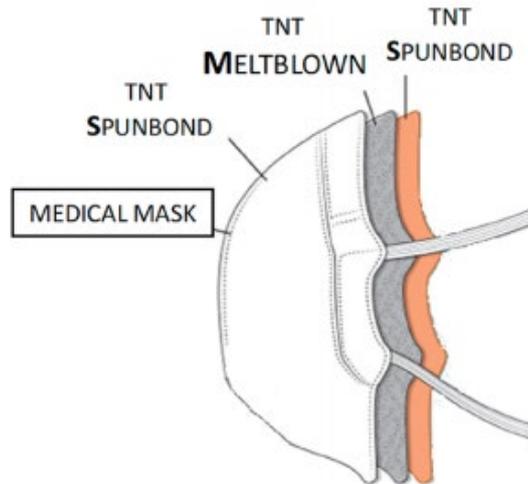


Figura 2.3: Struttura generale di una mascherina chirurgica [6].

Il processo di spunbonding è realizzato in due stadi: inizialmente vengono prodotte le fibre, che vengono estruse da una filiera, raffreddate per causarne la solidificazione e stirate. Successivamente le fibre vengono depositate in modo da formare un tessuto, il quale viene consolidato utilizzando un adesivo o generando giunzioni puntuali tramite una fusione localizzata del materiale.

Il processo di meltblowing si svolge invece in un singolo step: il polimero viene estruso e pompato in uno stampo, all'interno del quale circola un flusso d'aria calda compressa ad alta velocità [9]. L'aria stira e trascina il fuso al di fuori della camera, dove il materiale viene repentinamente raffreddato e, pertanto, solidifica. Si ottiene così uno spray che proietta il polimero sotto forma di microfibre: queste vengono depositate su un supporto rotante e fatte passare per dei rulli che danno forma al tessuto. In questo caso non è necessaria un'ulteriore fase di consolidamento, in quanto le microfibre si organizzano spontaneamente in un network di tessuto non tessuto.

I due processi descritti sono molto simili in quanto sono impiegati per produrre tessuti non tessuti, ma le fibre così ottenute hanno un diametro medio differente, che ne giustifica l'utilizzo per i diversi strati delle mascherine. Infatti, lo spunbonding produce filamenti di più grossa taglia, dell'ordine delle decine di micrometri, invece il meltblowing consente di produrre fibre con un diametro dell'ordine delle unità di micrometri.

Come già discusso, lo strato filtrante è solitamente costituito da fibre realizzate con quest'ultimo metodo, infatti diametri minori consentono di ottenere un filtro più efficiente, con vuoti di grandezza inferiore. Inoltre, gli strati interno ed esterno sono costituiti da tessuti non tessuti prodotti per spunbonding, in quanto questi garantiscono una migliore resistenza e stabilità meccanica, visto che sono tenuti insieme da giunzioni. Queste differenze sono visibili nelle immagini SEM ricavate da Battegazzore et al., riportate in figura 2.4. Gli ingrandimenti dello strato interno mostrano zone di forma quadrata dove le fibre di polipropilene sono state localmente fuse: queste agiscono da "collante" per il tessuto non tessuto.

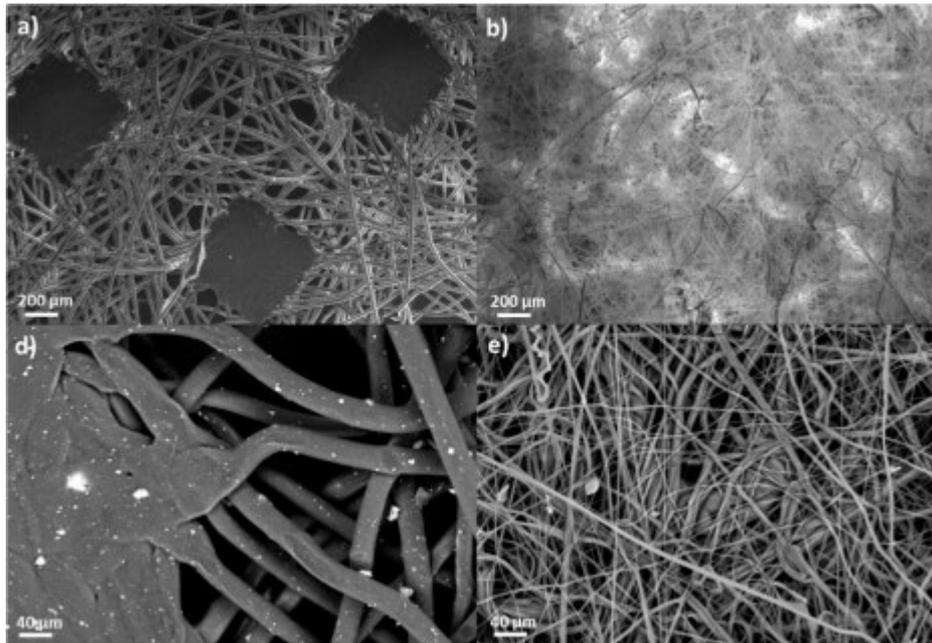


Figura 2.4: A sinistra immagini SEM dello strato interno, a destra immagini SEM dello strato filtrante. Le immagini inferiori riportano un ingrandimento maggiore rispetto a quelle superiori [3].

Nelle immagini relative allo strato interno, è possibile vedere che le microfibre di polipropilene contengono un filler, evidenziato dalla colorazione bianca. Le analisi svolte hanno determinato che si tratta di carbonato di calcio (CaCO_3), un ceramico spesso impiegato all'interno dei polimeri e che conferisce una migliore resistenza meccanica. Queste particelle non sono invece presenti nello strato filtrante, in quanto questo è racchiuso tra gli altri due strati, che lo proteggono e lo isolano.

2.1.3. Impatto ambientale

Come già discusso precedentemente, in Italia le mascherine chirurgiche non vengono riciclate, in quanto appartenenti alla categoria dei “rifiuti urbani” e quindi conferite nel bidone dell'indifferenziato [2]. L'impatto ambientale di questi dispositivi, soprattutto alla luce della loro quasi universale diffusione post COVID-19, è quindi non indifferente. Va inoltre sottolineato che le mascherine non sono costituite da semplici plastiche, ma bensì da microplastiche, in quanto le singole fibre sono di taglia micrometrica.

Un ulteriore problema è dovuto alla mancanza di ottimizzazione di questi prodotti al fine di favorirne un minor impatto ambientale. Infatti, solo recentemente la scienza sta concentrando i suoi sforzi per ottenere alternative più ecosostenibili. Un esempio di ciò è rappresentato dai filtri multiuso biodegradabili sviluppati da Choi et al. [10]: si tratta di panni in micro e nanofibra a base di polibutilene succinato (PBS), ricoperti da uno strato di aghi di chitosano di taglia nanometrica. Questi tessuti (figura 2.5) garantiscono performance ottimali grazie alla loro carica intrinseca, che migliora le capacità filtranti, e sono inoltre completamente costituiti da biopolimeri che si degradano naturalmente.

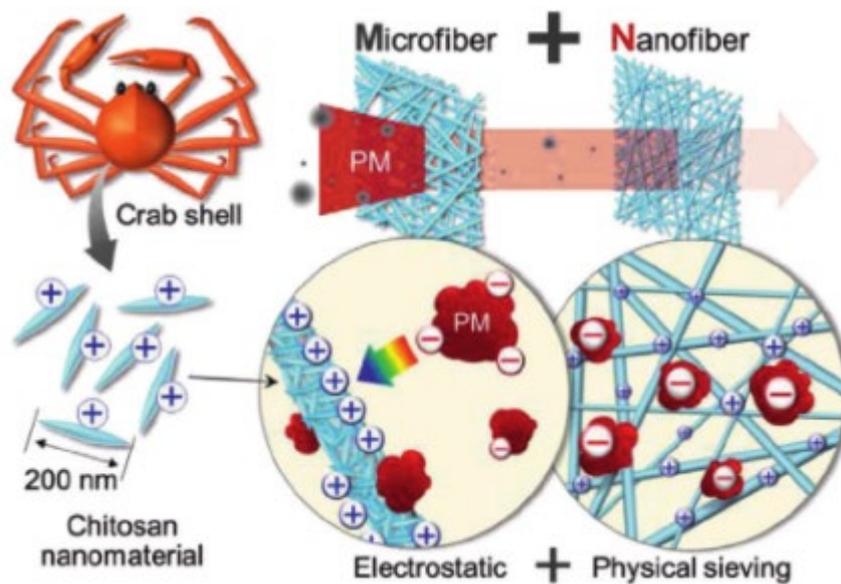


Figura 2.5: Schema illustrativo dei filtri per mascherina realizzati da Choi et al. [10].

Dal punto di vista industriale, tuttavia, le fibre in plastica tradizionale sono ancora le più diffuse ed uno dei polimeri più utilizzati è per l'appunto il polipropilene. Al fine di determinare l'impatto ambientale derivante dalla produzione delle fibre, Muthu et al. hanno sviluppato un modello che permette il calcolo di un indice d'impatto ambientale (Environmental Impact index o EI), secondo la seguente formula [11]:

$$EI = \sum \alpha_j Y_j = \alpha_1 Y_1 + \alpha_2 Y_2 + \alpha_3 Y_3 + \alpha_4 Y_4 + \alpha_5 Y_5 + \alpha_6 Y_6 + \alpha_7 Y_7$$

Dove:

- α_j sono i fattori che attribuiscono un peso differente ai vari Y_j .
- Y_1 è il coefficiente relativo all'emissione di CO₂ divisa per la produzione di O₂ durante il processo produttivo.
- Y_2 è il coefficiente relativo all'uso di risorse rinnovabili.
- Y_3 è il coefficiente relativo all'utilizzo di terreno.
- Y_4 è il coefficiente relativo all'uso di fertilizzanti e pesticidi.
- Y_5 è il coefficiente relativo alla riciclabilità.
- Y_6 è il coefficiente relativo alla biodegradabilità.
- Y_7 è un coefficiente complesso che tiene in considerazione i danni alla salute umana, agli ecosistemi e le risorse impiegate.

Le fibre che impattano più negativamente sull'ambiente sono contraddistinte da valori di EI più alti.

Impiegando il coefficiente EI, Hartanto e Mayasari hanno analizzato una serie di tessuti utilizzati per la realizzazione di mascherine chirurgiche e non chirurgiche [12]. I risultati da loro ottenuti sono riportati nella tabella 2.2.

Tabella 2.2: Coefficienti EI relativi a tessuti utilizzati per realizzare mascherine [12].

Materiali	Indice d'impatto ambientale (EI)
Lino	12
Cotone	16
Lana	21
Poliestere	30
Polipropilene	34

Considerando tutti i parametri precedentemente elencati, il polipropilene risulta il più nocivo per l'ambiente, infatti i tessuti costituiti da PP hanno il valore di EI più alto, 34. Per quanto non sia particolarmente sorprendente che il polipropilene, un polimero sintetico, sia meno ecosostenibile di cotone, lino e lana, esso è anche più impattante di un'altra plastica, come il poliestere.

Alla pessima sostenibilità del PP, va aggiunto un fattore non indifferente: l'uso delle mascherine, che è aumentato esponenzialmente durante la pandemia da COVID-19. Se infatti negli anni precedenti al 2020 era piuttosto raro incontrare persone che indossassero mascherine al di fuori di ospedali, cliniche, etc., oggi le mascherine sono diventate onnipresenti. Il sito *statista.com*, a gennaio 2021, ha svolto un sondaggio a livello europeo per determinare il numero di persone che indossavano la mascherina fuori dalla propria abitazione, i risultati riguardanti alcuni Paesi sono riportati in figura 2.6 [1]. Per quanto riguarda l'Italia, il 93,9% degli intervistati ha dichiarato di utilizzare sempre la mascherina, ed invece solo l'1% ha affermato di non indossarla mai.

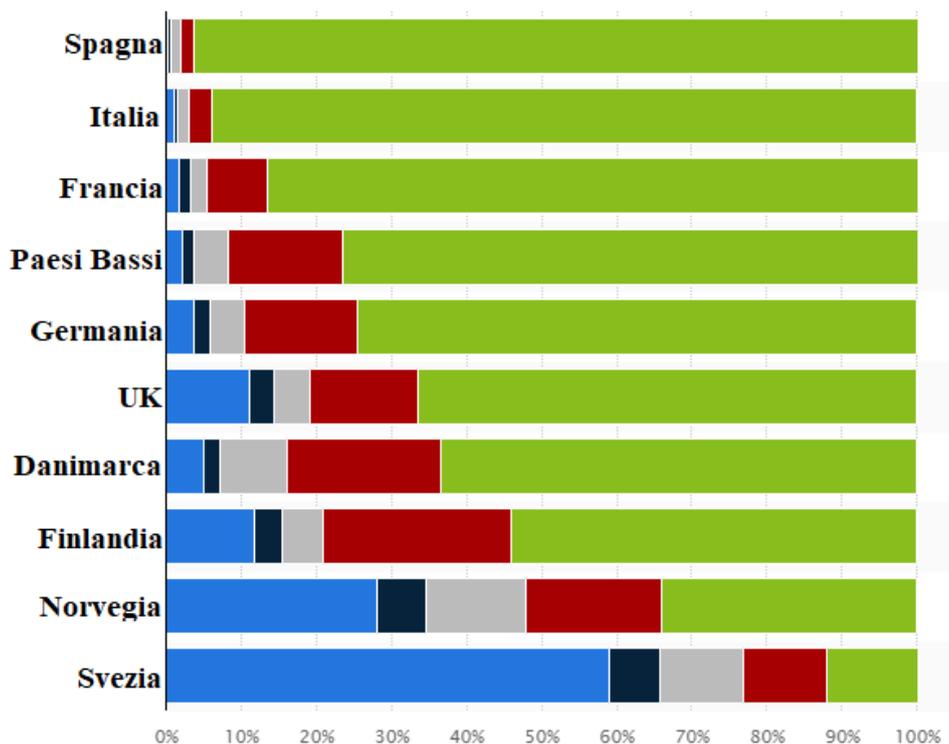


Figura 2.6: Risultati del sondaggio di statista.com: in verde la percentuale che ha dichiarato di indossare la mascherina “sempre”, in rosso “frequentemente”, in grigio “alle volte”, in blu “raramente”, in azzurro “mai” [1].

Le mascherine chirurgiche in PP sono particolarmente impattanti sull’ambiente soprattutto se si considera che esse sono progettate per un singolo utilizzo. Secondo uno studio condotto in Giappone da Narita et al., le emissioni lorde di CO₂ per la produzione di polipropilene ammonterebbero a circa 1,4 kg di anidride carbonica per kg di polimero [13]. Il corpo principale della generica mascherina chirurgica è costituito da poco più di 2 grammi di materiale: ipotizzando che si tratti di PP, si avrebbe un’emissione di 3 g circa di CO₂ per mascherina. Questo valore di per sé piccolo, deve però essere moltiplicato per il numero di persone che usano i suddetti dispositivi a livello globale e per il numero di mascherine da essi utilizzate nel lasso temporale considerato. Volendo fare una stima molto approssimativa, per la sola Italia, durante il mese di gennaio 2021, ed ipotizzando l’uso di una singola mascherina di PP per persona in questo arco di tempo, si ottiene:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 \text{ emessa in Italia} &= \text{CO}_2 \text{ per mascherina} * 93,9\% * \text{Pop. Italiana} = 3 \times 10^{-3} * 0,939 * 60000000 = \\ &= 169020 \text{ kg CO}_2 \text{ in un mese} \approx 1,7 \text{ ton CO}_2 \text{ in un mese} \end{aligned}$$

Il calcolo sopra riportato sottostima sicuramente l’impatto ambientale mensile reale, in quanto non solo considera una singola mascherina composta da PP al mese per persona, ma ignora anche le emissioni dovute al trasporto del prodotto dopo essere stato fabbricato. Tuttavia, il numero aiuta a quantificare l’impatto che questa pandemia avrà sull’ambiente se, come previsto, questi dispositivi non verranno riciclati.

2.2. Stampa 3D FDM

La stampa 3D, chiamata anche manifattura additiva o prototipazione rapida, è una tecnica di produzione che consente di creare oggetti molto complessi in tempi ed a costi minori rispetto alle tecniche di formatura più tradizionali [14]. Esistono diverse tipologie di stampa 3D, ma in generale questi processi costruiscono l'oggetto strato dopo strato, giungendo alla forma finale con uno spreco minimo di materiale. Questo può essere di natura polimerica, metallica, ceramica o anche un composito: solitamente le singole tecniche di manifattura additiva sono ottimizzate per una o più di queste famiglie di materiali.

La modellazione a deposizione fusa (Fused Deposition Modeling) o FDM è una delle tipologie di stampa 3D più impiegate, soprattutto per quanto riguarda i polimeri termoplastici. Il materiale da alimentare alla stampante 3D FDM è un filo solido, che va inserito all'interno della testina, come mostrato in figura 2.7. Dei rulli presenti all'interno della suddetta testina trascinano il filo e garantiscono una somministrazione costante, mentre l'ugello riscaldato fonde il materiale all'estremità, esso viene quindi estruso come un sottile filamento. Questo scende verticalmente fino a raggiungere il piano di stampa, dove si solidifica grazie a delle ventole refrigeranti e costruisce strato per strato l'oggetto finale. Ciò implica che solamente il primo strato è effettivamente in contatto col piano di stampa, invece, dal secondo in poi, la deposizione avviene sul medesimo materiale stampato in precedenza. Conoscendo il principio di funzionamento della FDM non è difficile immaginare perché sia una tecnica particolarmente adatta per i polimeri termoplastici: essa potrebbe infatti essere considerata come una evoluzione del processo di estrusione, inoltre le temperature di fusione dei polimeri, relativamente basse, agevolano la realizzazione del filamento durante la stampa.

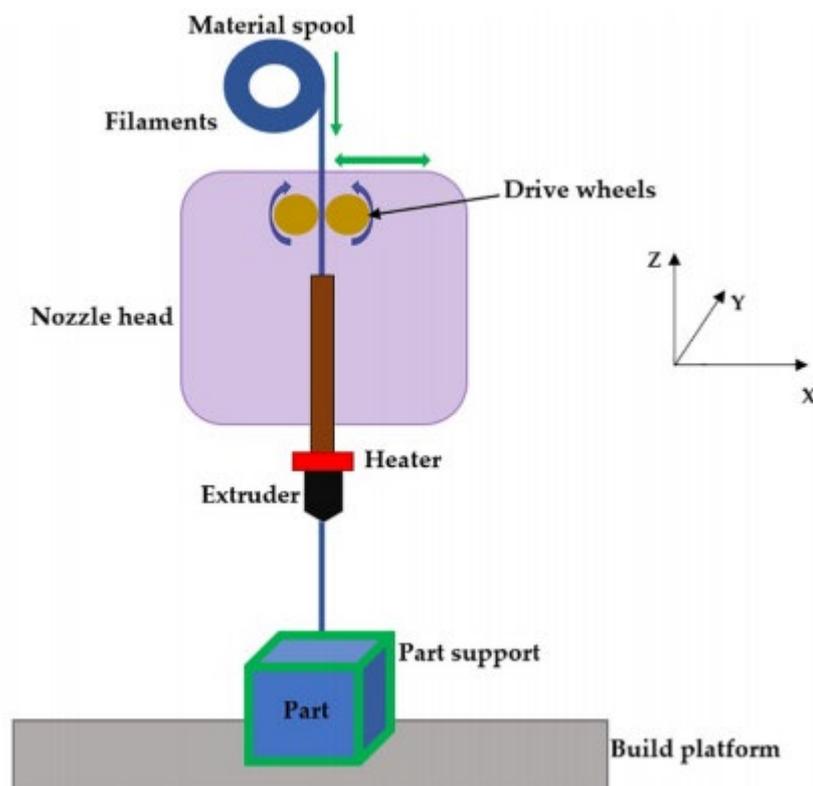


Figura 2.7: Esempificazione del processo di stampa 3D FDM [14].

L'oggetto da stampare viene disegnato con i classici software di disegno informatico (CAD) e successivamente convertito in un formato chiamato .stl (da stereolithography). Questo particolare formato seziona virtualmente l'oggetto disegnato, rappresentando i vari piani XY che lo compongono. Il file .stl viene aperto e modificato tramite i software specifici per stampa 3D, per mezzo dei quali si definiscono i parametri di stampa: si ottiene così un nuovo file, chiamato G-code. Tale file viene letto dalla stampante 3D mediante una flashcard o tramite un cavo USB collegato al PC, dando così il via al processo di stampa, che avviene seguendo le impostazioni contenute nel .gcode.

La buona riuscita della stampa FDM dipende da una serie di parametri, in quanto questi possono modificare l'effettiva forma del pezzo, la sua resistenza meccanica e la sua porosità:

- Il tipo di riempimento, ovvero i movimenti che la testina compie per depositare il singolo strato di materiale, come ad esempio il disegno di semplici linee parallele. La deposizione può avvenire lungo tutta la geometria del pezzo, ottenendo un riempimento al 100%, oppure essere impostata a valori inferiori, ottenendo un pezzo intrinsecamente poroso.
- La temperatura di riscaldamento dell'ugello, che deve essere regolata non solo in base alla temperatura di fusione del materiale estruso, ma anche in base alla adesione che si verifica fra i diversi strati depositati.
- La temperatura del letto di stampa, ovvero del piano che va in contatto col primo strato di materiale, da regolare in base all'aderenza che si vuole ottenere.
- Il diametro dell'ugello, che influenza la risoluzione e quindi la qualità finale del pezzo, poiché determina la sezione minima del filamento estruso.
- La direzione di deposizione, ovvero l'orientazione di stampa del pezzo, il quale può essere creato depositando in direzione x,y o z e ad un angolo di 0° o 180°. Ciò influenza particolarmente le proprietà meccaniche, che risulteranno migliori nella direzione in cui il filamento è continuo. Inoltre, questo parametro determina la necessità o meno di materiale da supporto, ovvero di "pilastri" di materiale che vengono stampati con il solo scopo di sostenere strati superiori, i quali altrimenti non poggierebbero su basi solide.
- La distanza fra la punta dell'ugello e la base di deposizione, che determina lo spessore di ogni singolo strato.
- Il vuoto d'aria ("air gap", figura 2.8), ovvero la distanza che esiste fra un segmento e l'altro sul medesimo strato di stampa. Un valore minore di questo parametro consente di ottenere pezzi più compatti e quindi più resistenti meccanicamente.
- La larghezza del filamento depositato e l'angolo di deposizione ("raster width" e "raster angle", figura 2.8), che influenzano particolarmente i possibili fenomeni di ritiro e/o imbarcamento dovuti alla cristallizzazione del materiale.
- Il numero di contorni ("number of contours", figura 2.8), ovvero la quantità di perimetri che vengono depositati prima di procedere al riempimento del pezzo.

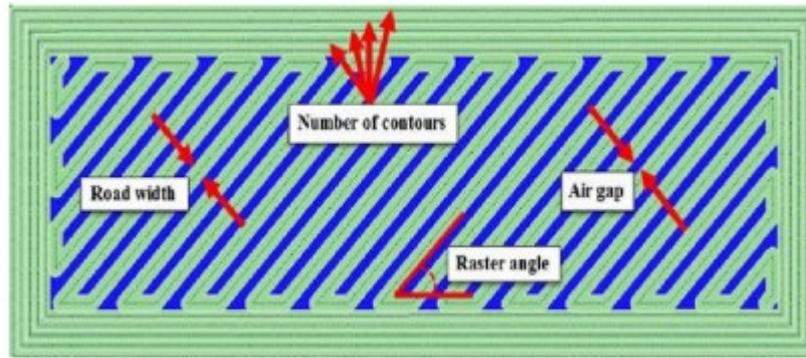


Figura 2.8: Singolo strato di stampa. Sono evidenziati alcuni parametri, come il vuoto d'aria, la larghezza del filamento, l'angolo di deposizione ed il numero di contorni [14].

Inoltre, il processo di stampa FDM è particolarmente influenzato dal tipo e dalle caratteristiche del filo di materiale polimerico impiegato. Un polimero da utilizzarsi per questa tecnica deve innanzitutto essere facilmente filabile, in modo da ottenere un filamento con diametro costante, sezione circolare e superficie liscia. Anche il comportamento reologico del materiale deve essere adeguato, in quanto si desidera che questo presenti un marcato comportamento di “shear thinning” ad alte frequenze di sollecitazione, ovvero che esso presenti una netta riduzione della viscosità all’aumentare della frequenza a cui è sottoposto. Viceversa, per basse frequenze di sollecitazione, si vuole che il materiale presenti il fenomeno di “yield stress”, ovvero che acquisti viscosità al ridursi della frequenza. Per il processo di stampa FDM, infatti, si richiede che il polimero sia adeguatamente fluido durante la fase di estrusione dall’ugello (ad alta frequenza di sollecitazione) e che, al contrario, subito dopo la deposizione (a bassa frequenza di sollecitazione) sia adeguatamente viscoso da mantenersi collocato nel sito dove è stato stampato.

2.2.1. Polipropilene

Il polipropilene (PP) è un polimero termoplastico con formula $(C_3H_6)_n$, ottenuto dalla poliaddizione di monomeri di propilene. Si tratta di una plastica vastamente impiegata in numerosi processi industriali, tuttavia per ciò che concerne la stampa FDM essa è ancora poco utilizzata rispetto ad altri materiali, come l’acido polilattico (PLA) [14]. A confronto con questo ed altri polimeri più impiegati per la stampa 3D, il PP presenta una maggiore resistenza chimica, un miglior rapporto fra resistenza meccanica e peso, e flessibilità e duttilità notevoli.

Il polipropilene è un materiale semicristallino, la cui percentuale di cristallinità varia in base alle condizioni di raffreddamento e solidificazione. Ciò è di particolare importanza durante la stampa FDM, in quanto alcuni fenomeni distorsivi, come il ritiro e l’imbarcamento, sono più accentuati in presenza di un materiale più cristallino. La figura 2.9, tratta dall’articolo di Spörk et al., mostra l’evoluzione del volume specifico sia per il PP (linea rossa tratteggiata) che per il PLA (linea nera continua): risulta evidente come il cambio di volume repentino del PP possa essere causa di un ritiro molto importante [15].

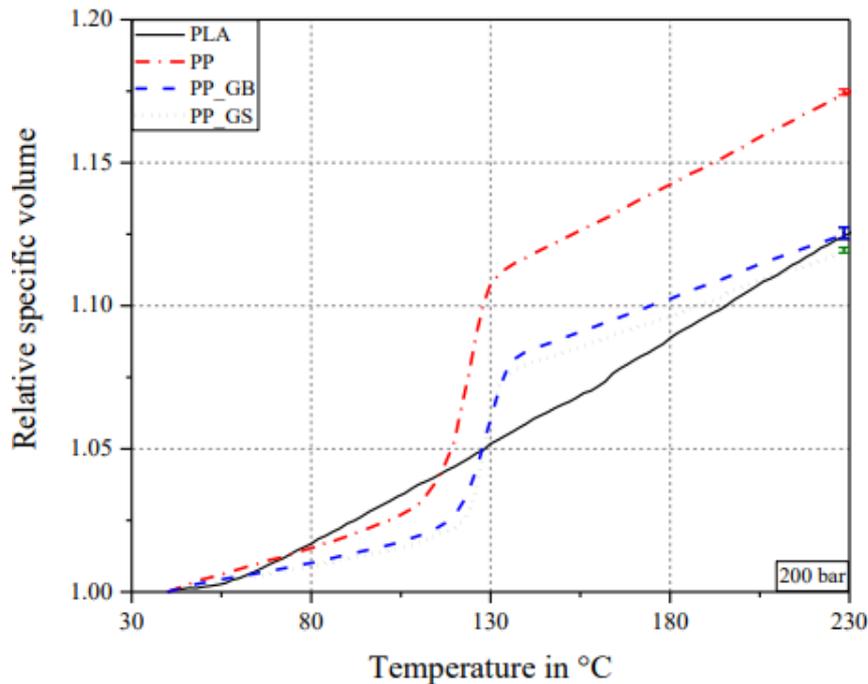


Figura 2.9: Valore del volume specifico in funzione della temperatura per diversi materiali [15].

Inoltre, secondo Spörk et al., le distorsioni durante la stampa del PP possono essere contrastate aggiungendo alla matrice polimerica dei filler (in questo caso sfere di vetro cave), i quali promuovono la nucleazione eterogenea all'interno del polimero. Tale fenomeno fa sì che il PP caricato presenti una più alta temperatura di cristallizzazione (115°C ca.) rispetto al PP puro (111°C ca.). Ciò consente di accelerare i fenomeni di ritiro, i quali si manifestano prima che il filamento solidifichi completamente, evitando distorsioni eccessive del pezzo stampato.

Un ulteriore fattore da tenere in considerazione durante la stampa FDM del polipropilene è l'adesione al piatto di stampa. La tensione superficiale (γ) aiuta a quantificare l'adesione fra due materiali: coppie di materiali con un valore maggiore di γ presentano una aderenza peggiore. In relazione a ciò, Spörk et al hanno analizzato la tensione superficiale del PP su tre differenti substrati:

- Letto di stampa standard, $\gamma \approx 17$ mN/m.
- Poliimmide, $\gamma \approx 2$ mN/m.
- Polipropilene, $\gamma \approx 1$ mN/m.

Questi dati evidenziano come, al fine di ottenere un'adesione ottimale durante la stampa 3D del PP, sia fortemente consigliato che il piano stesso su cui si deposita il polimero sia costituito da polipropilene.

2.2.2. Materiali riciclati

La ricerca sempre crescente di materiali più sostenibili riguarda anche la manifattura additiva ed in particolare, per la stampa 3D FDM, si concentra sullo sviluppo di filamenti ricavati da materiale riciclato. Tuttavia, il riciclo dei polimeri può portare a fenomeni di degradazione e quindi, in definitiva, il materiale riciclato può presentare caratteristiche fisico-chimiche peggiori rispetto a quello vergine.

Al fine di comprendere i limiti e le possibilità offerte dal riciclo di materiale nella tecnica FDM, Cress et al. hanno analizzato la variazione delle proprietà di provini costituiti da acrilonitrile butadiene stirene (ABS) dopo vari step di riciclo [16]. In particolare, partendo da ABS vergine, è stato iterato un processo di riciclo, che consiste inizialmente nella stampa FDM di provini ad osso di cane per la prova di trazione, successivamente nella granulazione di alcuni dei suddetti provini, seguita dal processo di estrusione per creare un nuovo filo ed infine, dalla stampa di nuovi provini con il polimero riciclato. Questo procedimento ha portato all'ottenimento di quattro serie di provini ad osso di cane:

- Serie a, prodotta da ABS vergine.
- Serie b, chiamata ABS1 e prodotta da ABS vergine riciclato.
- Serie c, chiamata ABS2 e prodotta da ABS1 riciclato.
- Serie d, chiamata ABS3 e prodotta da ABS2 riciclato.

Una volta ottenuti tutti i provini, sono state svolte le prove meccaniche di trazione, i cui risultati sono riportati nella figura 2.10.

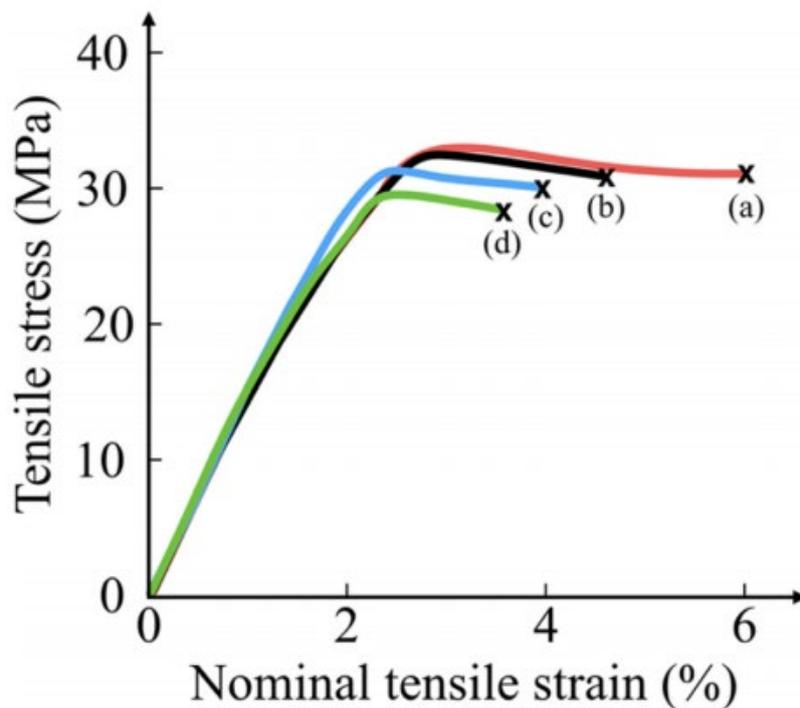


Figura 2.10: Risultati delle prove a trazione su ABS vergine (a), ABS1 (b), ABS2 (c), ABS3 (d) [16].

Come si può vedere, i provini derivanti da ABS riciclato presentano caratteristiche meccaniche progressivamente peggiori, ma che non ne pregiudicano il riutilizzo, in particolare dopo il terzo riciclo l'allungamento a rottura si è ridotto del 25% e la resistenza a trazione è calata del 10%. Sui medesimi provini sono state svolte delle prove di caratterizzazione termica tramite termogravimetria (TGA) e calorimetria differenziale a scansione (DSC): questi test non hanno evidenziato particolari differenze fra provini riciclati e vergini.

Uno studio condotto da Zander et al. ha invece analizzato la possibilità di utilizzare materiale di scarto per creare nuovi filamenti per stampa 3D costituiti da blend di PP/polistirene (PS) e PP/polietilene tereftalato (PET) [17]. I materiali sono stati reperiti da rifiuti: il PET è stato ricavato da contenitori di plastica per l'insalata, il PP da contenitori per lo yogurt ed il PS da capsule di Petri. Tutti i blend sono stati preparati impiegando i due polimeri in rapporto 1:1, tuttavia alcuni di essi sono stati additivati con un agente accoppiante, che può essere stirene etilene butilene stirene puro (SEBS) o stirene etilene butilene stirene funzionalizzato con anidride maleica (SEBS-MA). Di seguito sono riportati tutti i materiali prodotti ed analizzati durante lo studio:

- rPP: PP puro riciclato.
- rPS: PS puro riciclato.
- rPET: PET puro riciclato.
- rPP-rPET: blend PP-PET riciclati.
- rPP-rPET SEBS: blend PP-PET riciclati, con 5% in peso di SEBS.
- rPP-rPET SEBS-MA: blend PP-PET riciclati, con 5% in peso di SEBS-MA.
- rPP-rPS: blend PP-PS riciclati.
- rPP-rPS SEBS: blend PP-PS riciclati, con 5% in peso di SEBS.
- rPP-rPS SEBS-MA: blend PP-PS riciclati, con 5% in peso di SEBS-MA.

I suddetti materiali sono stati filati e stampati tramite FDM sotto forma di provino ad osso di cane. Successivamente sono state condotte le prove di trazione, i cui risultati sono illustrati nelle figure 2.11 e 2.12.

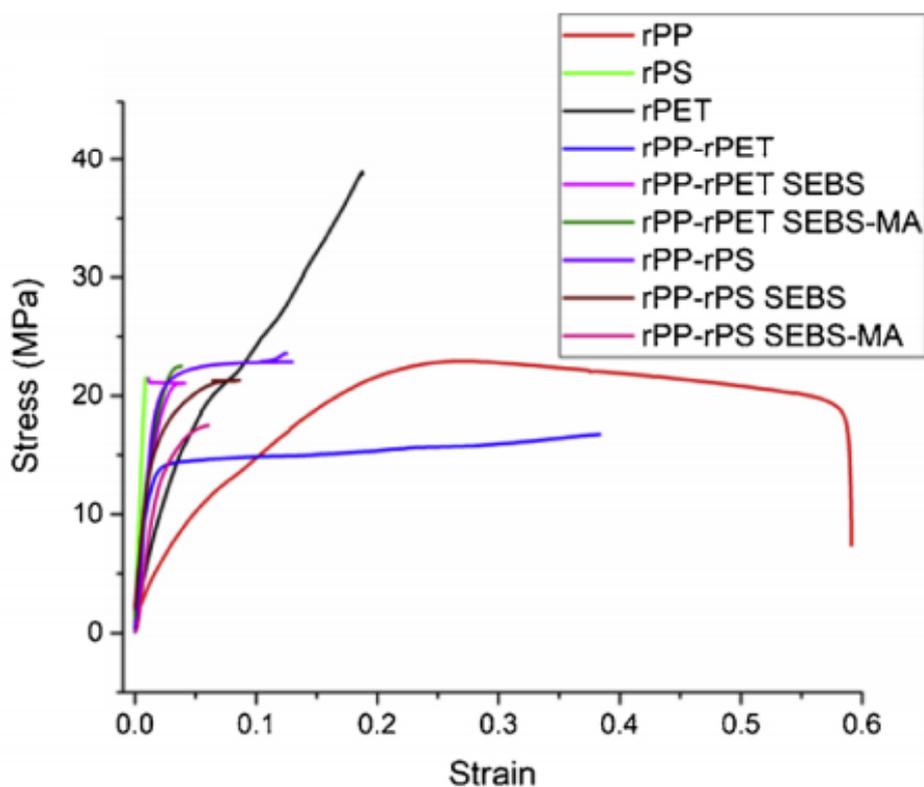


Figura 2.11: Curve sforzo-deformazione relative ai materiali studiati [17].

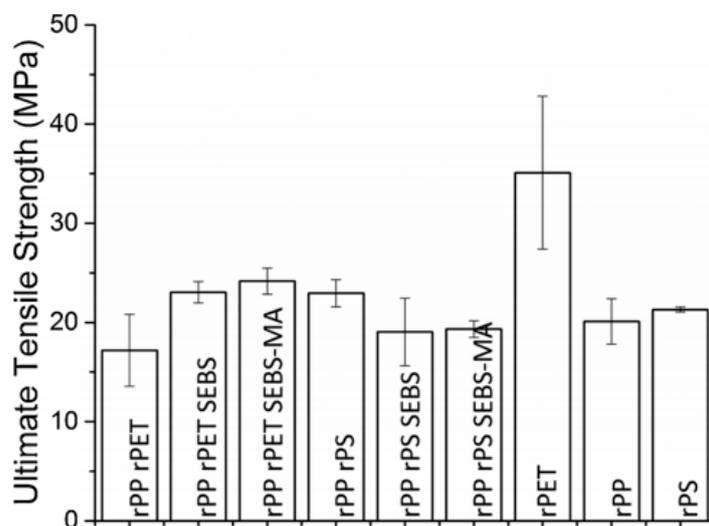


Figura 2.12: Carico di rottura dei materiali studiati [17].

Tutti i blend possiedono una resistenza a trazione minore rispetto a rPET, poiché le coppie di polimeri sono di per sé immiscibili ed inoltre rPP, utilizzato in tutte le formulazioni, ha caratteristiche meccaniche inferiori. In generale l'utilizzo degli agenti accoppianti non ha influito particolarmente, fa eccezione il blend rPP-rPET SEBS-MA, il quale presenta proprietà meccaniche nettamente superiori a rPP.

Lo studio ha concluso che i filamenti prodotti sono adatti per la stampa FDM e che essi presentano caratteristiche meccaniche simili a quelle di filamenti commerciali di bassa fascia, come quelli composti da polistirene ad alto impatto (HIPS).

I filamenti per stampa FDM prodotti con materiale riciclato sono già una realtà commerciale, in quanto esistono già delle aziende che li producono su scala industriale. Ad esempio, la Filamentive è un'azienda britannica che si impegna a commercializzare polimeri ricavati per quanto possibile da materiale riciclato [18]. Alcuni dei filamenti presenti nel loro catalogo sono i seguenti:

- Acido polilattico (PLA), con una media di materiale riciclato del 55%.
- Acrilonitrile butadiene stirene (ABS), con una media di materiale riciclato del 64%.
- Polietilentereftalato-glicole (PETG), con una media di materiale riciclato dell'89%.

Le immagini dei suddetti filamenti sono riportate nella figura 2.13.



Figura 2.13: Filamenti prodotti da Filamentive, A sinistra PLA bianco, al centro ABS nero, a destra PETG trasparente [18].

3. Materiali e metodi

Nella seguente sezione verranno discussi i materiali utilizzati durante il lavoro in laboratorio, così come le tecniche ed i macchinari impiegati per preparare e testare i campioni polimerici realizzati.

3.1. Materiali utilizzati

Le formulazioni polimeriche prodotte in questo lavoro di tesi sono parzialmente o totalmente ricavate dalle mascherine chirurgiche. In particolare, si sono utilizzate delle mascherine (figura 3.1) commercializzate dalla Xiantao Wenjun Non-woven CO., LTD, il cui corpo principale è composto da PP non tessuto. Questa è l'unica parte che è stata utilizzata, in quanto i naselli ed i lacci sono stati rimossi manualmente: il materiale così ricavato è stato processato e miscelato con filler ed altri polimeri a base polipropilene al fine di ottenere i blend da testare.



Figura 3.1: Pacchetto di mascherine chirurgiche utilizzato.

Per fare ciò, sono stati impiegati due polimeri sotto forma di pellet: il copolimero statistico di polipropilene e polietilene “ISPLEN PB 170 G2M”, prodotto da Repsol-Chemicals, e lo stesso materiale additivato con il 20% in peso di polvere di talco “HTP1”, prodotta dalla IMI FABI. Per semplicità i due suddetti materiali verranno qui chiamati rispettivamente “PP Copo” e “PP Talco”. La tabella 3.1 riporta le caratteristiche tecniche di ISPLEN PB 170 G2M (PP Copo) [19], invece la figura 3.2 mostra la scheda tecnica del talco IMI FABI HTP1.

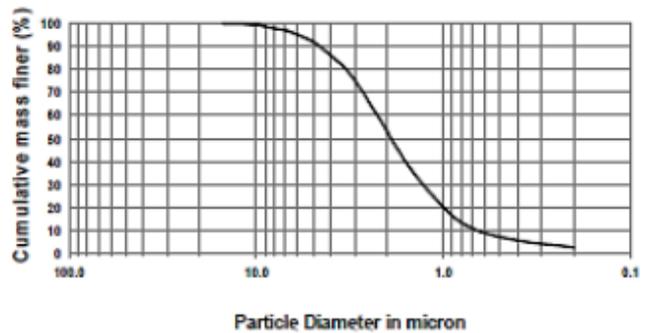
Tabella 3.1: Caratteristiche tecniche di ISPLEN PB 170 G2M [19].

Proprietà	Valori	Unità	Test
Melt Flow Index (a 230°C, 2,16 kg)	12	g/10 min	ISO 1133
Densità	905	Kg/m ³	ISO 1183
Modulo a flessione	1200	MPa	ISO 178
Resistenza a impatto Charpy (a 23°C)	8	kJ/m ²	ISO 179
Heat Deflection Temperature (a 0,45 Mpa)	85	°C	ISO 75
Temperatura di lavorazione consigliata	Fra 190 e 250	°C	-
Durezza Shore	62	D Scale	ISO 868

Particle Size Distribution

Sedimentation analysis - Sedigraph 5120

Median diameter D_{50} 1.9 μm
 Top cut D_{98} 8.0 μm



Physical Properties

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

Chemical analyses - A.A.S.

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

Figura 3.2: Scheda tecnica del talco IMI FABI HTP1.

Infine, la polvere di talco IMI FABI “HTP2” è stata impiegata come filler in alcune delle formulazioni prodotte. La figura 3.3 mostra i tre materiali utilizzati per la realizzazione dei blend con le mascherine chirurgiche.



Figura 3.3: Materiali utilizzati per il compounding con mascherine. A sinistra il PP Copo, al centro il PP Talco, a destra il talco IMI FABI HTP 2.

Il filo di polipropilene “P-Lene T 15” (figura 3.5) è stato utilizzato per la realizzazione di alcuni provini ad osso di cane per le prove di trazione. Si tratta di un materiale prodotto da Treed Filaments, che presenta una buona resistenza meccanica ed alle alte temperature, le cui specifiche sono riportate nella tabella 3.2 [20]. Nella scheda tecnica sono suggerite anche le temperature di stampa, che si attestano sui $260 \pm 5^\circ\text{C}$ per l’estrusore e sui 70°C per il piatto di stampa, che deve preferibilmente essere costituito o rivestito da polipropilene. Inoltre, sono consigliati altri parametri, come la velocità di stampa e delle ventole, tuttavia questi dati sono indicativi e devono essere modulati anche in base alla stampante e all’estrusore utilizzati.



Figura 3.4: Filo di P-Lene T 15.

Tabella 3.2: Scheda tecnica del polipropilene P-Lene T 15 [20].

Parametri di stampa consigliati	Valori	Unità	Test
Temperatura dell'estrusore	260 ± 5	°C	Metodo interno all'azienda
Temperatura del piatto	70	°C	Metodo interno all'azienda
Diametro minimo dell'ugello	0,3	mm	Metodo interno all'azienda
Percentuale d'uso delle ventole	0-50	%	Metodo interno all'azienda
Velocità di stampa	30-50	mm/1°	Metodo interno all'azienda
Proprietà			
Densità	1,02	g/cm ³	ISO 1183
Heat Deflection Temperature	110	°C	ISO 75-2
Temperatura di rammollimento Vicat	135	°C	ISO 306
Modulo di Young	1950	MPa	ISO 527
Resistenza a trazione	20	MPa	ISO 527
Resistenza a impatto Charpy (a 23°C)	15	kJ/m ²	ISO 180
Resistenza a impatto Charpy (a 0°C)	8	kJ/m ²	ISO 180

3.2. Metodi e strumenti

Sono stati necessari diversi strumenti e tecniche di laboratorio per poter creare le diverse formulazioni polimeriche, analizzarne le proprietà e verificarne la stampabilità tramite FDM. Tutti i seguenti strumenti sono collocati nel laboratorio del Politecnico di Torino di Alessandria.

3.2.1. Preparazione delle formulazioni

Per ottenere un materiale costituito da mascherine che fosse facilmente alimentabile alla bocca degli estrusori utilizzati, ci si è serviti di una pressa a piatti piani e di un granulatore. Tutte le formulazioni analizzate sono state inizialmente preparate in piccola quantità, circa 12 g, per mezzo di un miniestrusore.

Pressa a piatti piani

La pressa a piatti piani Collin P 200 T (figura 3.5) è stata impiegata all'inizio del lavoro per la realizzazione di quadrotti di mascherine compresse. Lo strumento è costituito da due piatti riscaldabili, uno fisso ed uno mobile, all'interno dei quali va posto il polimero che si desidera plasmare. Per ottenere il risultato desiderato, una certa quantità di materiale deve essere alloggiata all'interno di una forma metallica: per i quadrotti si è utilizzato uno stampo con due fori quadrati di 100 mm di lato e 5 mm di spessore.

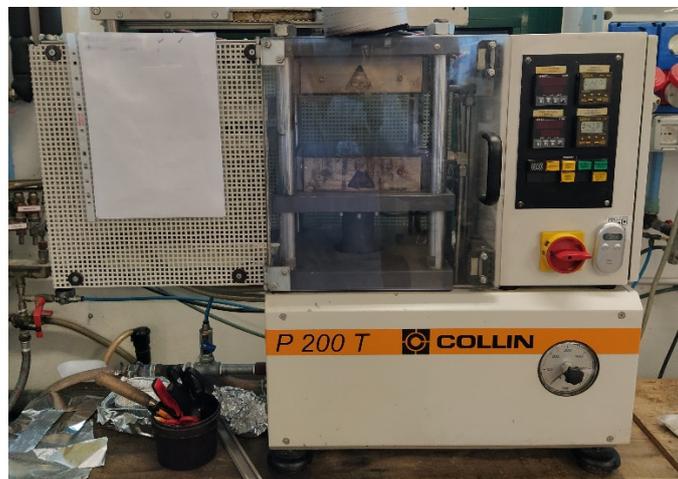


Figura 3.5: Pressa a piatti piani Collin P 200 T.

Le mascherine da pressare sono state ridotte al solo corpo principale e tagliate a metà, ottenendo due pezzi pressoché quadrati per mascherina. Una quarantina di questi pezzi, per un totale di circa 45 g, sono stati successivamente impilati all'interno di ogni foro quadrato e ricoperti da entrambi i lati con carta stagnola. Il “sandwich” realizzato va ulteriormente inserito fra delle lastre metalliche ricoperte di teflon: queste sono infine inserite all'interno della camera della pressa, fra i piatti piani.

Per poter iniziare a lavorare con la pressa, è necessario impostare la temperatura di entrambi i piatti dagli appositi tasti vicini ai due display. Questi ultimi mostrano, oltre alla temperatura desiderata, la temperatura reale dei due piani. Sono inoltre presenti quattro tasti che permettono di accendere il riscaldamento, di avviare il raffreddamento, di chiudere o di aprire i piatti della pressa. Dopo aver posto le lastre fra i piatti già caldi, si chiude progressivamente la luce presente fra i piatti della pressa, fino ad arrivare alla massima compressione possibile.

Vi sono tre parametri da tenere in considerazione durante l'operazione di pressatura:

- Temperatura, impostata tramite i tasti della pressa.
- Pressione, variabile tramite una manopola durante il processo.
- Tempo, misurato con un timer.

Per la realizzazione dei quadrotti di mascherina si sono impiegati circa 5 minuti, con una pressione crescente progressivamente da 0 a 50 bar ed una temperatura di 190°C. Dopo questo intervallo di tempo, si è svolto il processo di raffreddamento, azionato non solo tramite il tasto apposito della pressa, ma anche per mezzo di tre rubinetti esterni, portando il materiale ad una temperatura di 80°C. Il materiale solidificato può essere infine rimosso manualmente dalla camera e dallo stampo (figura 3.6).



Figura 3.6: Un quadrotto costituito da mascherine compresse tramite la pressa a piatti piani.

Granulatore

Il granulatore Piovani (figura 3.7) è stato necessario al fine di tritare i quadrotti di mascherina precedentemente realizzati. Il materiale va inserito all'interno del macchinario attraverso l'entrata superiore, dalla quale cade nella camera di granulazione, che ospita una lama rotante. Infine, i granuli di polimero vengono recuperati dalla apertura inferiore dello strumento, raccogliendo anche l'eventuale materiale rimasto all'interno della camera.



Figura 3.7: Granulatore Piovan.

I frammenti di materiale ottenuti (figura 3.8), a differenza delle semplici mascherine tagliate manualmente, sono facilmente mescolabili con altri polimeri in forma di pellet e dosabili alla bocca del miniestrusore.



Figura 3.8: Mascherine pressate e granulate.

Miniestrusore

Il miniestrusore bivate co-rotante Xplore MC 15 (figura 3.9), dotato di una camera con capacità pari a 15 mL, è stato utilizzato per la realizzazione dei primi undici materiali con composizioni differenti. Questo piccolo estrusore possiede due viti con profilo non modificabile ed una camera all'interno della quale il polimero permane per tutta la durata del processo. Il materiale fuoriesce attraverso la valvola in basso a destra, la quale si apre e si chiude mediante una piccola leva.



Figura 3.9: Miniestrusore bivite Xplore MC 15 con camera aperta.

Lo strumento possiede inoltre un touch screen che permette di selezionare i parametri di processo (temperatura, velocità viti, etc.), di cambiare il tipo di controllo del miniestrusore (“Touch/PC control”), di avviare o interrompere il riscaldamento (“Heating on/off”) e di accendere o spegnere il motore che fa ruotare le viti (“Motor on/off”). Quando l’estrusore si trova in modalità “touch control” opera autonomamente, invece nel caso di “PC control” esso agisce sotto il comando del software DSM Xplore, presente sul computer al quale è collegato lo strumento.

L’interfaccia più importante di DSM Xplore è quella relativa al processo d’estrusione, chiamata per l’appunto “processing”. In questa sono presenti quattro sezioni:

- *Preheating*, relativa al preriscaldamento: vi si imposta un riscaldamento collettivo delle sei aree del miniestrusore, con una temperatura di 190°C per tutti i materiali prodotti.
- *Fill*, relativa al riempimento: medesime condizioni di riscaldamento e temperatura, si impostano l’accelerazione (100 rpm/s) e la velocità di rotazione (50 rpm) delle viti, ed anche la coppia massima raggiungibile (6500 N), oltre la quale il processo viene arrestato automaticamente.
- *Process*, relativa alla lavorazione: medesimi parametri visti in precedenza, differisce solo la velocità di rotazione delle viti che si fissa a 100 rpm. Si imposta inoltre la durata del processo a tre minuti per tutti i materiali prodotti.
- *End*, relativa al termine: medesimi parametri della sezione Process.

I parametri descritti possono anche essere caricati tramite file dal tasto “Load” presente nell’interfaccia. Fatto ciò, non appena l’estrusore ha raggiunto la temperatura desiderata, si sigilla la camera, si avvia la rotazione delle viti e si collega la tramoggia che consente l’inserimento del materiale sotto forma di pellet o polvere. Cliccando sul tasto “Start” si dà avvio all’operazione di caricamento del polimero, che va svolta nel minor tempo possibile per evitare la degradazione del polimero o la formazione di “tappi” di materiale parzialmente fuso. Una volta terminato si clicca il tasto “Fill Ready” che dà inizio al timer di tre minuti. Trascorso questo tempo, si apre la valvola di ricircolo della camera, permettendo la fuoriuscita del polimero, che viene raccolto e messo da parte per successive analisi.

Fra un’estrusione e l’altra, è sempre stata svolta un’operazione di pulizia della camera, inizialmente tramite la rimozione meccanica del materiale e successivamente per mezzo di un polietilene ad alta densità. Il controllo tramite touch screen è stato usato esclusivamente per le operazioni di pulizia, invece le estrusioni dei materiali di prova sono state condotte con l’ausilio del software.

3.2.2. Prove di caratterizzazione

Una volta ottenuti i materiali, si è condotta una fase di analisi delle proprietà dei campioni preparati. In particolare, sono state testate le proprietà reologiche tramite un reometro rotazionale e le proprietà termiche tramite la calorimetria differenziale a scansione (DSC) e l’analisi termogravimetrica (TGA).

Pressa a piatti piani

La pressa Collin descritta in precedenza è stata utilizzata anche per la realizzazione dei provini per le prove reologiche (figura 3.10), impiegando una forma con quattro fori circolari di 25 mm di diametro e spessore di 1 mm. La preparazione dei campioni prima dell’inserimento nella pressa è analoga a quanto visto per le mascherine compresse, tuttavia in questo caso ogni foro ospita circa 0,8 g di una formulazione di polimero ricavata dalle operazioni al miniestrusore e tagliata con delle cesoie.



Figura 3.10: Esempi di provini per prova reologica. A partire da sinistra: 100% mascherina, 50% mascherina 50% PP Copo, 25% mascherina 75% PP Talco, 100% PP Talco, 100% PP Copo.

La temperatura impostata è anche in questo caso di 190°C, si hanno però differenze nei tempi e nelle modalità di pressatura. Per questi provini, infatti, si è impostato un primo timer di tre minuti con una pressione di 0 bar, aumentando a 25 bar esclusivamente durante gli ultimi trenta secondi. Al fine di ottenere dischetti privi di porosità e quindi adatti ad essere testati con il reometro, è stata svolta una fase di degasaggio fra la pressatura ed il raffreddamento. Il degasaggio consiste in una serie di aperture e chiusure dei piatti della pressa, con numero di cicli variabile in base al provino pressato: per i dischetti contenenti il 30% di talco sono stati svolti quindici cicli, per gli altri dodici. Durante l'ultimo ciclo di degasaggio si è impostato un timer di due minuti, aumentando la pressione a 50 bar. La fase di raffreddamento è stata nuovamente condotta fino a 80°C, con successiva estrazione dei materiali dalla pressa e dallo stampo.

Analisi reologiche

I provini circolari sono stati testati all'interno del reometro rotazionale a piatti piani Ares della TA Instruments (figura 3.11). Lo strumento è dotato di una camera rivestita di materiale refrattario, contenente due piatti circolari, all'interno della quale è possibile avere un'atmosfera inerte (azoto) o aria. Il piatto superiore è connesso ad un trasduttore di forza, invece quello inferiore è collegato al motore dello strumento, che ne consente la rotazione. I due piatti, infatti, hanno compiti differenti: il piatto superiore misura lo sforzo che il polimero subisce, quello inferiore impone al materiale una certa deformazione, la quale viene regolata dal software TA Orchestrator.



Figura 3.11: Reometro rotazionale a piatti piani, Ares.

TA Orchestrator presenta tre tasti di fondamentale importanza per la realizzazione delle prove reologiche:

- *Control Panel* consente di regolare la temperatura della camera refrattaria al di fuori della prova reologica e di accendere o spegnere il motore dello strumento. Da questa sezione si sono impostate le temperature iniziali, di 230°C o 260°C a seconda della prova.
- *Edit/Start Test* permette di selezionare il tipo di prova, i parametri ad essa relativi e di dare inizio al procedimento. Durante questo lavoro di tesi sono stati svolti due tipi differenti di prova: la “strain sweep” e la “frequency sweep”.
- *Set Gap* consente di azzerare il momento torcente e la forza rilevata, di modificare l’ampiezza dell’apertura dei piatti e di determinare la condizione di “zero gap” (ovvero quella in cui i due piatti entrano in contatto) necessaria per la calibrazione dello strumento.

Durante la prova di strain sweep il reometro impone una percentuale di deformazione γ variabile, con una temperatura e una frequenza ω costanti, rilevando la variazione dei due moduli G' e G'' e della viscosità η . L’obiettivo di questi test è quello di determinare il valore di γ oltre al quale la viscosità del polimero varia sensibilmente, al fine di determinare il valore di ω da imporre nelle successive prove di frequency sweep. I parametri relativi a queste prove sono riportati nella tabella 3.3.

Tabella 3.3: Parametri relativi alle prove di strain sweep svolte.

Parametro	Valore
Temperatura	230°C, 260°C
Frequenza (ω)	100 rad/s
Deformazione (γ)	0,1% - 100%
Gap durante la prova	1 mm
Punti per decade	5

La prova di frequency sweep è anch’essa condotta a temperatura costante, ma ad una frequenza ω variabile e ad una percentuale di deformazione γ costante. Questi test consentono di ottenere la curva sperimentale della viscosità η , di G' e di G'' al variare della frequenza, aiutando a comprendere il comportamento del materiale durante le operazioni di stampa 3D. I parametri relativi a queste prove sono riportati nella tabella 3.4.

Tabella 3.4: Parametri relativi alle prove di frequency sweep svolte.

Parametro	Valore
Temperatura	230°C, 260°C
Deformazione (γ)	10%
Frequenza (ω)	0,1 - 100 rad/s
Gap durante la prova	1 mm
Punti per decade	10

Analisi termogravimetriche

Le prove termogravimetriche (TGA) sono state svolte per mezzo dello strumento TGA Discovery della TA Instruments (figura 3.12). Questo presenta una camera ad atmosfera controllata, all'interno della quale la temperatura varia secondo la rampa impostata. Il campione di materiale da analizzare, di peso compreso fra i 10 e i 12 mg, va posto all'interno di un crogiolo di allumina e successivamente nella suddetta camera.



Figura 3.12: Strumento usato per lo svolgimento delle TGA, Discovery.

Lo strumento rileva, tramite una microbilancia, le modifiche del peso del provino al variare della temperatura, disegnando una curva che riporta in ascisse la temperatura ed in ordinate il peso percentuale. Di particolare importanza è anche una seconda curva: la derivata prima della perdita di peso rispetto alla temperatura. Questi grafici consentono di analizzare il processo di degradazione termica, ottenendo tre informazioni principali:

- Temperatura di onset, ovvero la temperatura alla quale il campione ha perso il 2% del suo peso, corrispondente all'inizio dei fenomeni di degradazione termica. È ricavata dal punto della curva peso percentuale-temperatura che ha ordinata pari a 98%.
- Temperatura di massima velocità di degradazione, ovvero la temperatura alla quale il processo di degradazione è più veloce. Si ricava dalla derivata prima del peso rispetto alla temperatura e corrisponde al picco di tale curva.
- Residuo finale, ovvero la percentuale di peso del materiale che resiste alla degradazione termica, indice della presenza di carica inorganica. Anche questo parametro si ricava dalla curva peso percentuale-temperatura, osservando i valori di peso che si raggiungono ad alta temperatura, quando la parte organica si è già completamente degradata.

Per tutte le TGA svolte si sono impostati i medesimi parametri: è stata utilizzata un'atmosfera di azoto, con rampa di temperatura da 0 °C a 700 °C ed un aumento di temperatura di 10°C/min.

Analisi di calorimetria differenziale a scansione

Le analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC) sono state svolte utilizzando un macchinario DSC Q20 (figura 3.13). Questo strumento possiede una camera all'interno della quale il materiale viene riscaldato e raffreddato in atmosfera controllata. Il campione da analizzare, con un peso dai 6 agli 8 mg, viene sigillato all'interno di un crogiolo di alluminio e quindi sottoposto ad una variazione di temperatura. Parallelamente, un secondo crogiolo vuoto è posto nelle medesime condizioni.



Figura 3.13: Strumento usato per lo svolgimento di prove di calorimetria differenziale, DSC Q20.

Il macchinario misura in W/g il flusso di calore che interessa i due crogioli, consentendo di esaminare i cambiamenti di fase a cui è sottoposto il campione: il crogiolo vuoto è necessario al fine di rimuovere il contributo dell'alluminio. Con i dati raccolti, il software disegna delle curve con in ascisse la temperatura ed in ordinate il flusso di calore. La rampa di temperatura impostata va percorsa sia in riscaldamento che in raffreddamento, per poter verificare il comportamento del materiale a fusione e a cristallizzazione, inoltre si svolge un primo step di riscaldamento che ha il compito di "resettare" la storia termica del materiale. Le principali informazioni ricavate da questi grafici sono le seguenti:

- Temperatura di cristallizzazione, corrispondente al picco della curva di raffreddamento.
- Temperatura di fusione, corrispondente al picco della seconda curva di riscaldamento.
- Entalpia di fusione, corrispondente all'area interna del picco della seconda curva di riscaldamento.

Quest'ultimo parametro è inoltre fondamentale al fine di determinare la percentuale di cristallinità (χ_c) del materiale analizzato, utilizzando la seguente formula:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{(1-x)\Delta H_m^0} * 100$$

Dove ΔH_m e ΔH_m^0 sono rispettivamente l'entalpia di fusione del materiale analizzato e di quello cristallino al 100%, entrambe misurate in J/g, e x è la frazione di materiale inorganico presente nel polimero.

Tutte le DSC sono state condotte in azoto, con una variazione di temperatura di 10°C/min ed una rampa di temperatura da -50°C a 220 °C e viceversa.

3.2.3. Stampabilità tramite FDM

Le prove di caratterizzazione hanno permesso di selezionare, fra le diverse composizioni, due formulazioni che si sono ritenute più adatte alla stampa 3D FDM. Queste sono quindi state prodotte in quantità maggiore (300 g circa) tramite un estrusore più grande, successivamente filate ed infine stampate in 3D.

Estrusore ThermoFisher

L'estrusore bivite Process 11 di ThermoFisher Scientific è stato utilizzato per produrre in quantità maggiore le formulazioni scelte. Le viti di questo strumento sono co-rotanti e di diametro pari a 11 mm, inoltre, a differenza di quelle del miniestrusore, possiedono un profilo variabile. La camera che ospita le viti è di forma cilindrica, con un rapporto lunghezza-diametro di 40 unità ed è suddivisa in sette zone che possono essere riscaldate alla temperatura desiderata, fino ad un massimo di 350°C. Tali temperature si possono impostare tramite il touch screen dello strumento, che consente anche di accendere e spegnere il riscaldamento ed il motore delle viti, di fissarne la velocità di rotazione, e di verificare il valore della pressione esercitata dal polimero alla testa dell'estrusore.

Lo strumento possiede due bocche d'ingresso, in prossimità delle quali possono essere posti dei dosatori e, vicino alla zona della testa di estrusione, una terza apertura che consente il degasaggio del fuso polimerico. Il materiale che fuoriesce dallo strumento è immerso in una vasca di raffreddamento riempita d'acqua, che ha il compito di far solidificare il fuso e di impartirgli una forma rettilinea tramite dei rulli. Inoltre, alla fine della vasca, il filo viene raffreddato ulteriormente da un flusso di aria compressa. L'ultimo elemento di questo sistema sperimentale è la taglierina, all'interno della quale viene fatto passare il filo, che viene tirato da dei rulli, raggiungendo la lama rotante che provvede a pellettizzare il materiale. La velocità dei rulli della taglierina è regolabile tramite un'apposita manopola: questa velocità corrisponde alla velocità di stiro a cui è sottoposto il materiale all'uscita dell'estrusore e deve pertanto essere modulata in base al comportamento del fuso nella vasca. Infine, il pellet viene recuperato dalla bocca d'uscita della taglierina, l'intero setup descritto è mostrato nella figura 3.14.



Figura 3.14: Setup sperimentale: a destra l'estrusore Process 11, al centro la vasca, a sinistra la taglierina.

Il profilo vite adottato durante tutte le operazioni di estrusione è riportato in figura 3.15. Ogni elemento è identificato con una sigla che ne descrive la tipologia:

- FS = elemento di trasporto, ha il compito di dosare e trasportare il polimero all'interno dell'estrusore, favorisce inoltre il degasaggio.
- F30, F60, A90 = elementi di masticazione, hanno il compito di promuovere la fusione del polimero e la miscelazione sia distributiva che dispersiva. Il numero indica l'angolo di sfasamento fra i lobi dell'elemento.
- EXT = elemento di scarico, facilita la fuoriuscita del fuso dall'estrusore.

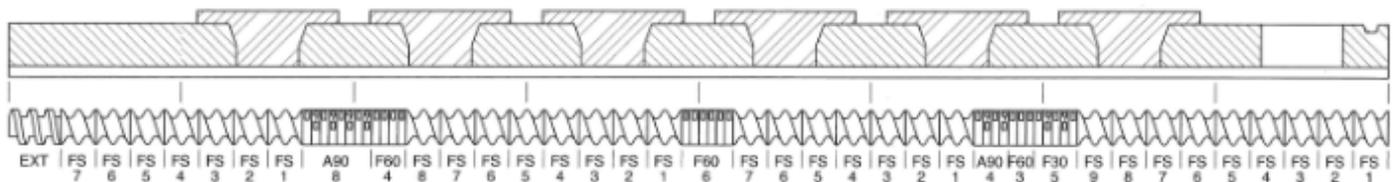


Figura 3.15: Profilo vite utilizzato. FS indica un elemento di trasporto; F30, F60 e A90 indicano elementi di masticazione; EXT indica un elemento di scarico.

Durante questo lavoro di tesi sono stati impiegati due dosatori volumetrici differenti: il primo, collocato all'estremità dell'estrusore, è un dosatore di pellet e quindi somministra il materiale polimerico, il secondo, posto più avanti, è un dosatore di polvere, utilizzato per somministrare il talco. Inizialmente si è provato a far passare i granuli di mascherina attraverso il dosatore di pellet, tuttavia la forma irregolare dei frammenti non ha consentito una portata costante. Inoltre,

la dimensione dei granuli risulta variabile, differente da quella regolare del PP Copo utilizzato per il compounding. Ciò avrebbe impedito la miscelazione dei due materiali nei rapporti desiderati, a causa della separazione gravimetrica che si sarebbe verificata nella tramoggia del dosatore.

Sono dunque stati pellettizzati entrambi i materiali per mezzo del Process 11, in modo da ottenere dimensioni molto simili e adatte al dosaggio. Tale processo è stato relativamente semplice per quanto riguarda il PP Copo, in quanto i granuli iniziali erano adatti ad essere somministrati dal dosatore di pellet. La pellettizzazione delle mascherine è stata più difficoltosa, in quanto è stato necessario dosare il materiale alla bocca dell'estrusore utilizzando un cucchiaino in bambù. La tabella 3.5 mostra i parametri relativi a questi due processi: durante l'estrusione della mascherina pura, la temperatura nella parte iniziale del macchinario è stata aumentata a 190°C al fine di incentivare la fusione.

Tabella 3.5: Parametri della pellettizzazione di PP Copo e mascherine, la T7 è relativa alla testa, la T1 alla bocca.

Materiale	T7 (testa)	T6	T5	T4	T3	T2	T1 (bocca)	Velocità viti
PP Copo	190°C	190°C	190°C	190°C	190°C	190°C	190°C	150-200 rpm
Mascherine	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	190°C	100 rpm

Nella figura 3.15 si possono osservare i pellet di mascherina pura riciclata. Una volta ottenuti i precursori sotto forma di pellet, si è realizzato il compounding delle due formulazioni prescelte: i materiali estrusi sono stati a loro volta pellettizzati, come visto in precedenza, utilizzando la taglierina.



Figura 3.15: Pellet di mascherina pura.

Estrusore 3devo

L'estrusore monovite Next 1.0 Advanced (figura 3.16), prodotto dalla 3devo, è stato necessario per realizzare i fili di polimero da stampare in 3D. Questo macchinario viene alimentato con il pellet, il quale procede all'interno della camera riscaldata per mezzo della vite a profilo fisso. Questa, mostrata in figura 3.17, è suddivisa in quattro zone, la cui temperatura può essere impostata dall'utente.

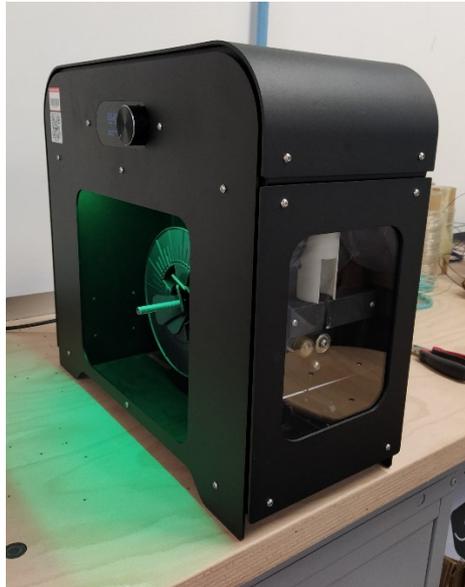


Figura 3.16: Estrusore Next 1.0 Advanced, la parte frontale è dedicata alla filatura.



Figura 3.17: Vite dell'estrusore Next 1.0 Advanced.

La parte frontale del macchinario è dedicata alla produzione del filamento ed è orientata verticalmente per favorire il processo. Il materiale fuso fuoriesce dall'ugello, colando inizialmente per gravità, ed è quindi raffreddato da due ventole che promuovono la solidificazione. Al di sotto delle ventole è presente un canale che conduce ai due rulli trainanti, i quali stirano il filo, consentendo un'estrusione continua ad un diametro il più costante possibile. Infine, il filamento così realizzato viene fissato ed avvolto su di un supporto.

Dal pannello di controllo dello strumento è possibile impostare i parametri di processo, i più importanti sono i seguenti:

- Profilo di temperatura delle quattro zone (°C), deve essere impostato in base alla temperatura di fusione del materiale processato ed in base alla viscosità che si vuole ottenere all'uscita dall'estrusore.
- Velocità di rotazione della vite (rpm), deve essere regolata in base alla portata di materiale che si desidera raggiunga la testa d'uscita e, quindi, in base al diametro del filamento uscente.
- Percentuale di funzionamento delle ventole (%), deve essere impostata in base alla velocità di raffreddamento desiderata. Essa influisce sul comportamento del filamento all'uscita, in quanto determina la velocità di cristallizzazione del materiale.
- Velocità di rotazione dei rulli (rpm), può essere regolata manualmente o automaticamente dal software dell'estrusore. Determina la grandezza della sezione del filo, tirandolo più o meno velocemente.

Stampante 3D

La stampante 3D FDM One (figura 3.18), della Roboze, è stata utilizzata per stampare dei provini ad osso di cane con i due filamenti prodotti ed il P-Lene T 15, e per la realizzazione di un portachiavi. Questa stampante triassiale possiede una camera di stampa semichiusa, con un piatto di stampa di 28 cm x 34 cm, che aderisce magneticamente su di un supporto: ciò ne rende possibile l'estrazione. La camera presenta una porta frontale ed un'apertura superiore che può essere chiusa con un pannello, dalla quale è possibile raggiungere la testina di stampa, movimentarla e caricare il filamento. Il macchinario ha in dotazione due diversi ugelli, di diametro pari a 0,4 mm e 0,6 mm, riscaldabili fino ad una temperatura massima di 300°C. Il piatto di stampa è anch'esso riscaldabile, fino ad una temperatura di 100°C e, durante le operazioni svolte, è stato ricoperto da un piano adesivo in PP, per garantire una migliore adesione dei materiali stampati.

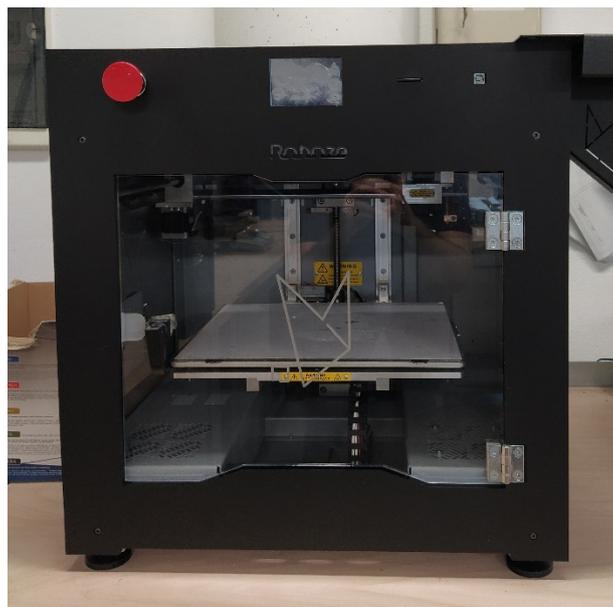


Figura 3.18: Stampante 3D FDM One Roboze.

La stampante possiede un touch screen dal quale è possibile accedere al pannello di controllo, questo presenta le seguenti opzioni:

- *Movimenti*, consente di traslare il piatto di stampa nella direzione z e la testina sul piano xy. Vi è inoltre un pulsante di sblocco, che permette di spostare la testina anche manualmente.
- *Preriscalda*, permette di selezionare le temperature desiderate per il piatto di stampa e per l'ugello, prima delle operazioni di stampa vere e proprie.
- *Estrusione*, consente di mettere in moto i rulli della testina, svolgendo un'operazione di carico o di scarico del filo inserito.
- *Livellamento*, permette di spostare automaticamente la testina ai quattro angoli del piano, dove, con uno spessore, l'utente può misurare la distanza fra ugello e piatto di stampa. Questa deve essere regolata tramite le viti presenti ai quattro angoli, in modo che sia costante e pari a 15 μm , per portare a termine un processo di stampa il più preciso possibile.
- *Ventole*, consente di regolare la percentuale di utilizzo delle due ventole.

Inoltre, dallo stesso touch screen, è possibile avviare la stampa di un file .gcode presente all'interno di una scheda SD inserita nella porta della stampante.

Per poter realizzare il suddetto file .gcode è necessario un programma adeguato, si è pertanto utilizzato il software Simplify 3D, la cui interfaccia principale è riportata in figura 3.19. Si hanno cinque sezioni principali:

- *Models*, dalla quale si caricano i modelli CAD degli oggetti da stampare.
- *Processes*, dalla quale si modificano i processi di stampa.
- *Build Table*, che mostra l'oggetto caricato sul piano di stampa nella posizione in cui verrebbe stampato.
- *Tool Bar*, che consente di agire sul disegno dell'oggetto, ad esempio spostandolo sul piano di stampa o modificandone le dimensioni.
- *Preview and Print*, dalla quale si accede alla schermata dell'anteprima di stampa (figura 3.20). Questa consente di verificare la durata del processo e la quantità di filo necessario per produrre l'oggetto. Inoltre, è possibile verificare virtualmente l'andamento della stampa 3D tramite una simulazione animata e salvare il file .gcode su di un supporto esterno, come la scheda SD.

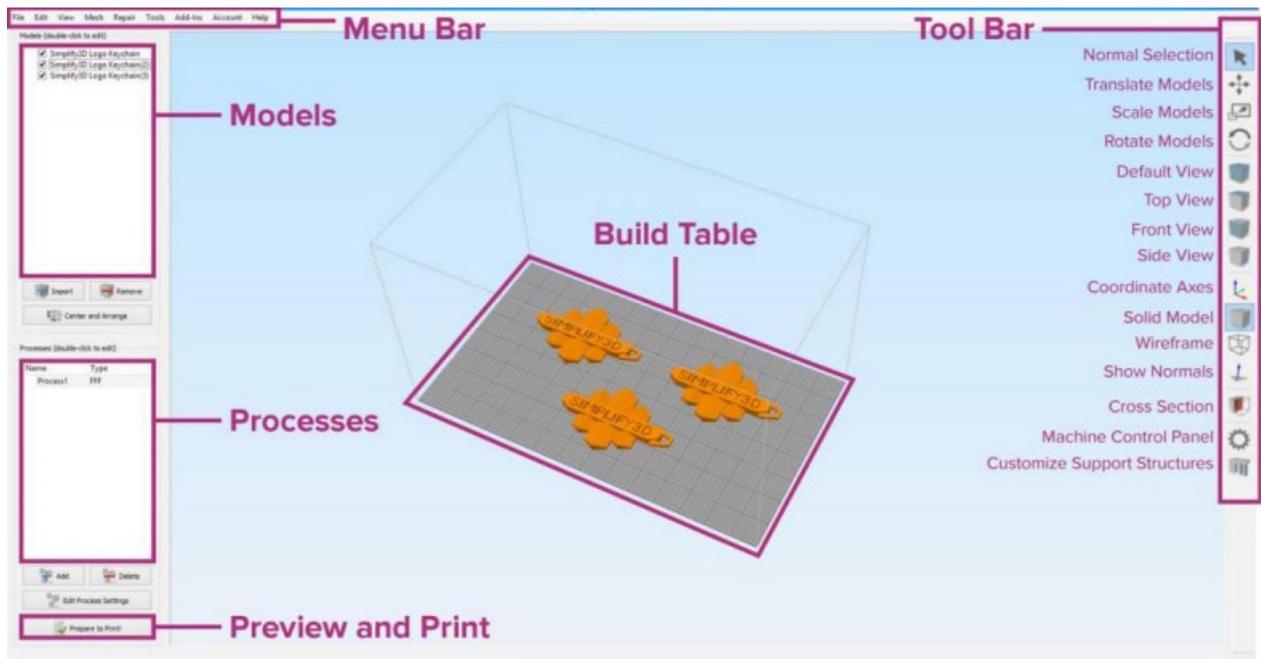


Figura 3.19: Interfaccia principale di Simplify 3D.

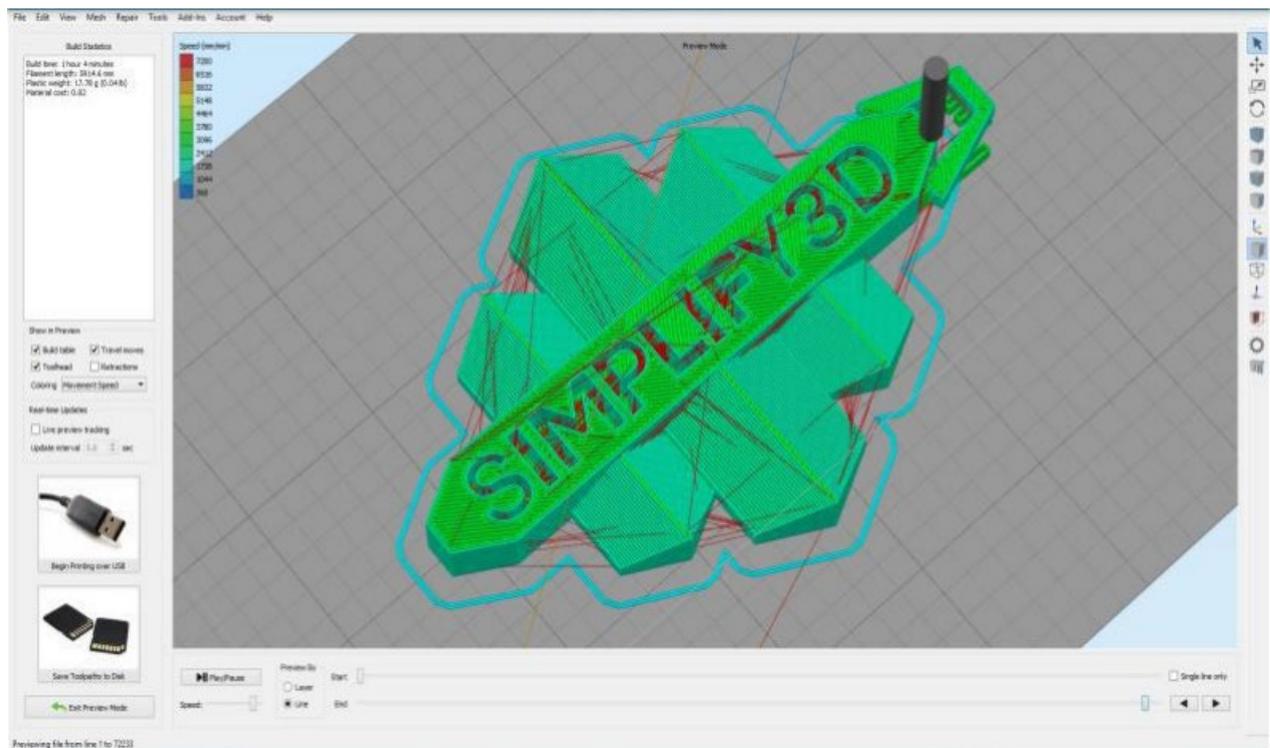


Figura 3.20: Schermata dell'anteprima di stampa di Simplify 3D.

Il file .gcode vero e proprio viene definito dalla sezione *Processes*, la quale presenta diverse sottosezioni che consentono di variare minuziosamente i parametri di stampa:

- *Extruder*, relativa all’estrusore. Consente di modificare il diametro dell’ugello rilevato dal software.
- *Layer*, relativa agli strati di stampa. Permette di modificare lo spessore, il riempimento ed il numero di contorni di specifici strati di stampa.
- *Additions*, relativa ad elementi aggiuntivi che non costituiscono l’oggetto finale. Da qui si possono impostare i parametri relativi al raft, ovvero il “tappetino” di materiale che viene stampato a diretto contatto col piano di stampa.
- *Infill*, relativa al riempimento degli strati. Consente di impostare la densità degli strati da depositare.
- *Support*, relativa ai supporti di stampa. Permette di inserire e modificare i “pilastri” che consentono la stampa di parti dell’oggetto finale che non poggiano direttamente su strati precedenti.
- *Temperature*, relativa alle temperature. Da qui si impostano le temperature di ugello e piatto di stampa.
- *Cooling*, relativa al raffreddamento. Consente di impostare la percentuale di funzionamento delle ventole.
- *G-code* e *Scripts*, entrambe relative ad impostazioni specifiche per il funzionamento della stampante.
- *Speeds*, relativa alle velocità di stampa. Da qui è possibile non solo impostare la velocità di stampa, ma anche ridurla per specifici strati stampati.
- *Other* e *Advanced* entrambe utilizzate solo in casi specifici, come la stampa di più materiali contemporaneamente.

Una volta definiti tutti i parametri necessari, i file .gcode sono caricati, dalla sezione *Preview and Print*, sulla scheda SD connessa al PC, la quale è successivamente inserita nella porta della stampante. Dal touch screen si seleziona l’opzione *Stampa*, che consente di visualizzare tutti i file .gcode presenti sulla scheda e di selezionare quello che si desidera stampare, dando inizio al processo.

3.2.4. Caratterizzazione delle formulazioni finali

Alcuni degli oggetti realizzati sono stati osservati al microscopio ottico e al SEM. Infine, sono state condotte ulteriori prove di caratterizzazione sui materiali ottenuti: analisi reologiche, analisi termogravimetriche e prove meccaniche di trazione.

Microscopia ottica

Un piccolo microscopio ottico da tavolo, alimentato tramite una connessione con cavo USB al PC, è stato utilizzato per ottenere delle immagini degli oggetti stampati in 3D ingrandite cinquanta volte.

Analisi reologiche

Inizialmente, utilizzando materiale pellettizzato, filato e stampato in 3D, sono stati prodotti dei provini circolari tramite la pressa Collin, quindi sono state svolte ulteriori analisi reologiche con il reometro rotazionale a piatti piani Ares. L'obiettivo di queste prove è quello di evidenziare eventuali modifiche al comportamento reologico dei materiali dopo i processi a cui sono stati sottoposti.

Analisi termogravimetriche

I materiali compoundati con l'estrusore ThermoFisher sono stati analizzati tramite TGA per mezzo del macchinario Discovery, al fine di analizzarne il contenuto in percentuale di carica inorganica.

Prove meccaniche di trazione

I provini ad osso di cane sono stati realizzati secondo la normativa ISO 527A-5A, successivamente numerati e pesati, ed infine testati per mezzo del dinamometro Instron 5966 (figura 3.21). Questo macchinario è dotato di due teste d'afferraggio pneumatiche che mantengono il provino in posizione verticale durante la durata della prova. La testa superiore si allontana progressivamente dall'altra, sollecitando il provino e portandolo quindi a rottura.



Figura 3.21: Dinamometro Instron 5966.

Da queste prove viene ricavata la curva sforzo-deformazione relativa al provino testato, che consente di ottenere informazioni quali il modulo di Young, l'allungamento a rottura ed il carico di rottura. I parametri adottati durante tutti i test svolti sono i seguenti:

- Velocità della testa mobile pari a 1 mm/min durante le fasi iniziali della prova, al fine di ottenere una stima precisa del modulo elastico. Superata la deformazione dello 0,25% il valore aumenta fino a 10 mm/min, così da portare a rottura il provino più rapidamente.
- Distanza fra le teste d'afferraggio pari a 50 mm.
- Step di precarico fino a 0,4 N, al fine di distendere completamente il provino prima del test vero e proprio.
- Velocità del precarico pari a 0,5 N/s.

Microscopia elettronica a scansione

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) LEO-1450VP (figura 3.22), prodotto da Zeiss, è stato utilizzato per ottenere delle immagini dei filamenti e dei provini ad osso di cane. Questo macchinario possiede una colonna all'interno della quale viene creato il vuoto. La colonna ospita un catodo di tungsteno, che viene riscaldato affinché emetta un fascio di elettroni per effetto termoionico: tale fascio viene quindi proiettato verso l'anodo. Questo, essendo cavo, consente il passaggio del fascio, il quale viene successivamente focalizzato da una serie di lenti magnetiche, raggiungendo infine la superficie del materiale. Lo scontro fra la superficie ed il fascio genera tre segnali provenienti da diverse profondità:

- Elettroni secondari o SE, provenienti dai primi piani atomici del materiale (≈ 1 nm). Si tratta di elettroni originariamente legati agli atomi del materiale, che vengono scalzati a seguito dell'impatto anelastico con gli elettroni del fascio. In virtù della loro provenienza, consentono di ottenere immagini topografiche della superficie.
- Elettroni retrodiffusi o BSE, provenienti dalle prime decine di nanometri dalla superficie. Sono gli elettroni del fascio che interagiscono elasticamente con i nuclei del materiale, venendo diffusi in direzione contraria a quella di provenienza. Nuclei più pesanti respingono più elettroni e pertanto questo segnale distingue le zone della superficie in base alla composizione chimica.
- Raggi X, provenienti dai primi micrometri dalla superficie. Sono generati dalle interazioni anelastiche fra gli elettroni del fascio e del materiale. Possiedono energie specifiche in base al tipo di nucleo che li ha emessi e quindi consentono di determinare la percentuale di atomi di un certo elemento presenti nel materiale.



Figura 3.22: Microscopio SEM LEO-1450VP.

Al fine di ottenere superfici più regolari, gli oggetti da analizzare al SEM sono stati raffreddati in azoto liquido e successivamente spezzati, ottenendo una frattura di tipo fragile. Inoltre, prima dell'osservazione al microscopio, i campioni sono stati metallizzati con uno strato d'oro, il quale rende conduttiva la superficie, evitando accumuli di carica dovuti al fascio di elettroni incidente.

4. Risultati e discussione

In questo paragrafo verranno discussi i risultati ottenuti durante il lavoro di tesi, descrivendo in particolare le motivazioni che stanno dietro alle scelte dei materiali da stampare in 3D e dei parametri di processo adottati.

4.1. Preparazione delle formulazioni

L'obiettivo principale di questo lavoro sperimentale è stato quello di ottenere un materiale a base PP, stampabile tramite stampa 3D FDM e costituito da una buona percentuale di mascherine riciclate. Pertanto, non conoscendo la percentuale di mascherine ottimale, sono state prodotte differenti formulazioni con contenuto di mascherine variabile. Visti i risultati degli studi [4] e [5], sono stati analizzati sia materiali non caricati, che blend contenenti talco. Questo ceramico, impiegato spesso come filler di polimeri, aumenta la resistenza meccanica dei materiali e ne modifica le caratteristiche reologiche. Inizialmente si sono preparati undici materiali tramite il miniestrusore:

- Mascherina pura (codificata come Mask nel resto della tesi).
- Copolimero PP/PE (codificato come PP Copo).
- Copolimero PP/PE + 20% in peso di talco (codificato come PP Talco).
- 3 Formulazioni contenenti Mask e PP Copo in percentuali di peso variabili.
- 3 Formulazioni contenenti Mask e PP Talco in percentuali di peso variabili.
- 2 Formulazioni contenenti il 30% in peso di talco in polvere, Mask e PP Copo in percentuali di peso variabili.

4.1.1. Formulazioni con PP Copo

Le formulazioni Mask/PP Copo sono state realizzate per poterle confrontare con le altre formulazioni contenenti carica inorganica (talco). Di seguito sono elencati i tre blend:

- 75% Mask e 25% PP Copo (75 Mask Copo)
- 50% Mask e 50% PP Copo (50 Mask Copo)
- 25% Mask e 75% PP Copo (25 Mask Copo)

La figura 4.1 mostra i provini per reologia dei tre blend, del PP Copo e del Mask puri. Si può notare come l'aumento di percentuale di mascherine corrisponde ad un colore blu più acceso.



Figura 4.1: Dischetti di materiale. Da sinistra: PP Copo, 25 Mask Copo, 50 Mask Copo, 75 Mask Copo, Mask.

4.1.2. Formulazioni con PP Talco

Le formulazioni Mask/PP Talco realizzate sono le seguenti:

- 75% Mask e 25% PP Talco (75 Mask Talco), valore nominale di talco del 5%.
- 50% Mask e 50% PP Talco (50 Mask Talco), valore nominale di talco del 10%.
- 25% Mask e 75% PP Talco (25 Mask Talco), valore nominale di talco del 15%.

La figura 4.2 mostra i dischetti costituiti dai tre blend, da PP Talco e da Mask puri. Anche in questo caso si ha una scala di colori che va dal bianco al blu acceso, tuttavia i blend sono in generale più chiari dei precedenti a causa della colorazione del talco.



Figura 4.2: Dischetti di materiale. Da sinistra: PP Talco, 25 Mask Talco, 50 Mask Talco, 75 Mask Talco, Mask.

4.1.3. Formulazioni con polvere di talco e PP Copo

Le formulazioni con il 30% di polvere di talco sono state realizzate al fine di verificare la stampabilità di blend con percentuale di filler più alta. Inoltre, è stato aggiunto del PP Copo, ottenendo due materiali differenti:

- 30% polvere di talco, 50% Mask e 20% PP Copo (30 Talco 50 Mask).
- 30% polvere di talco, 35% Mask e 35% PP Copo (30 Talco 35 Mask).

Nella figura 4.3 sono mostrati dei provini circolari costituiti dai due materiali.



Figura 4.3: Dischetti di materiale. A sinistra 30 Talco 35 Mask, a destra 30 Talco 50 Mask.

4.2. Prove di caratterizzazione

Dopo aver preparato i materiali, sono state condotte delle prove di caratterizzazione al fine di comprendere quale formulazione fosse più adatta per essere stampata in 3D. La selezione è stata guidata soprattutto dall'analisi del comportamento reologico durante le prove di frequency sweep. Le curve ottenute da tali prove sono state descritte tramite un modello reologico, detto di Carreau modificato. Le prove DSC e TGA, invece, sono servite per comprendere il comportamento in temperatura dei materiali realizzati e per verificare le percentuali di cristallinità e di filler inorganico. Tutte le discussioni seguenti sono suddivise in base al tipo di formulazione dei materiali.

4.2.1. Analisi di calorimetria differenziale a scansione

In tutti i grafici delle DSC è omessa la prima rampa di riscaldamento che è stata necessaria per azzerare la storia termica dei materiali, sono invece riportati il ciclo di raffreddamento e il secondo riscaldamento. I calcoli e le considerazioni sulle percentuali di cristallinità sono riportati al termine del paragrafo.

Materiali di partenza

Le figure 4.4, 4.5 e 4.6 mostrano rispettivamente i risultati delle analisi DSC su Mask, PP Copo e PP Talco.

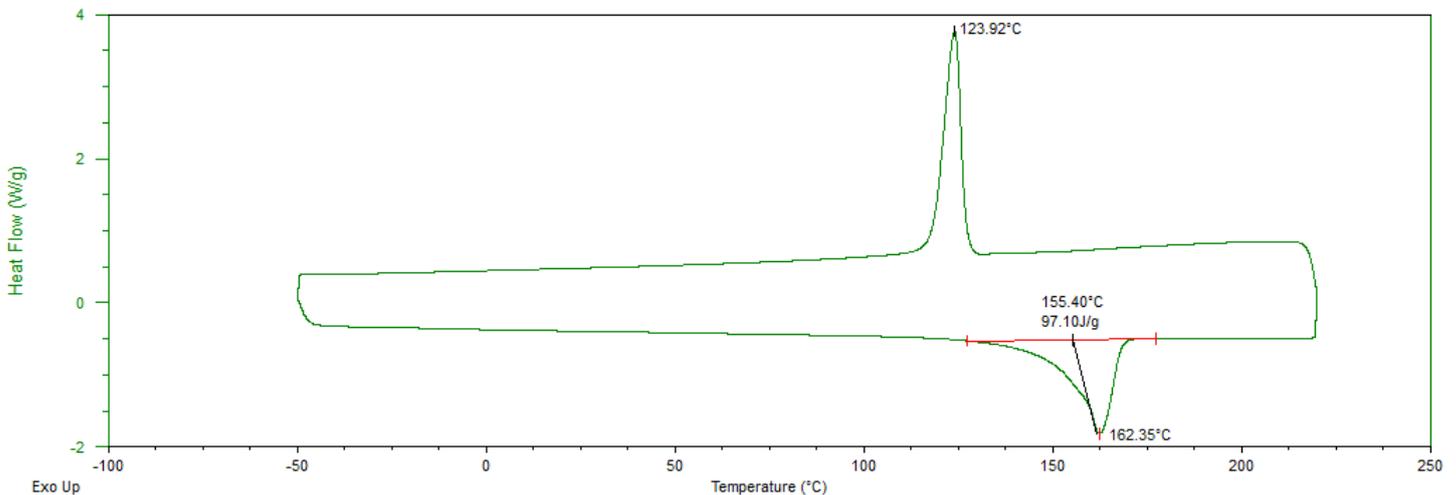


Figura 4.4: Risultati dell'analisi DSC sul Mask.

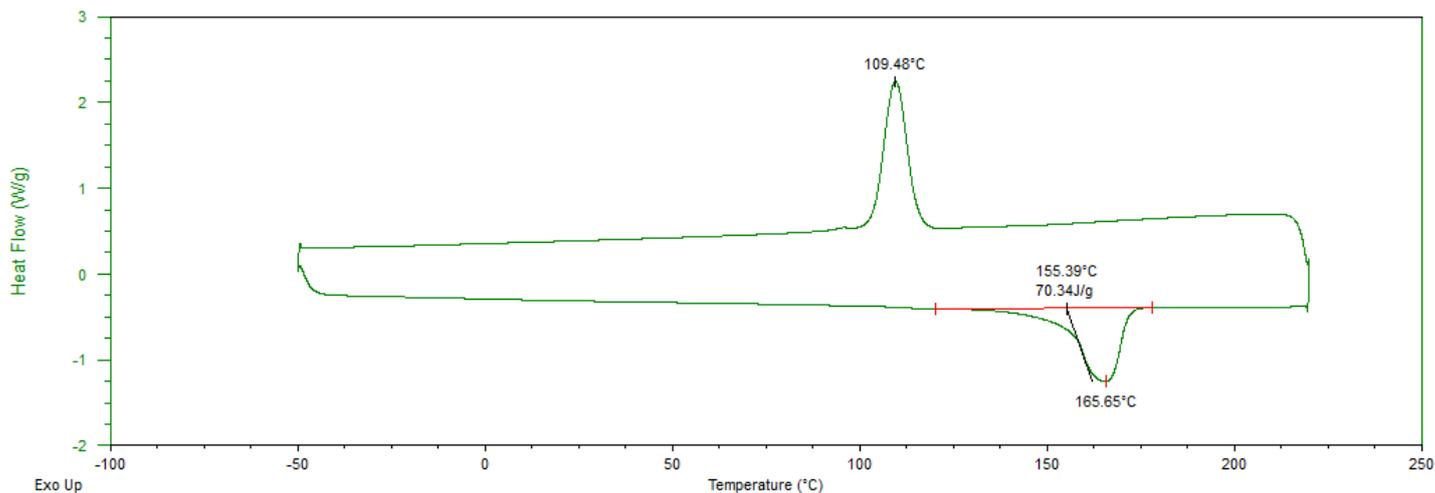


Figura 4.5: Risultati dell'analisi DSC sul PP Copo.

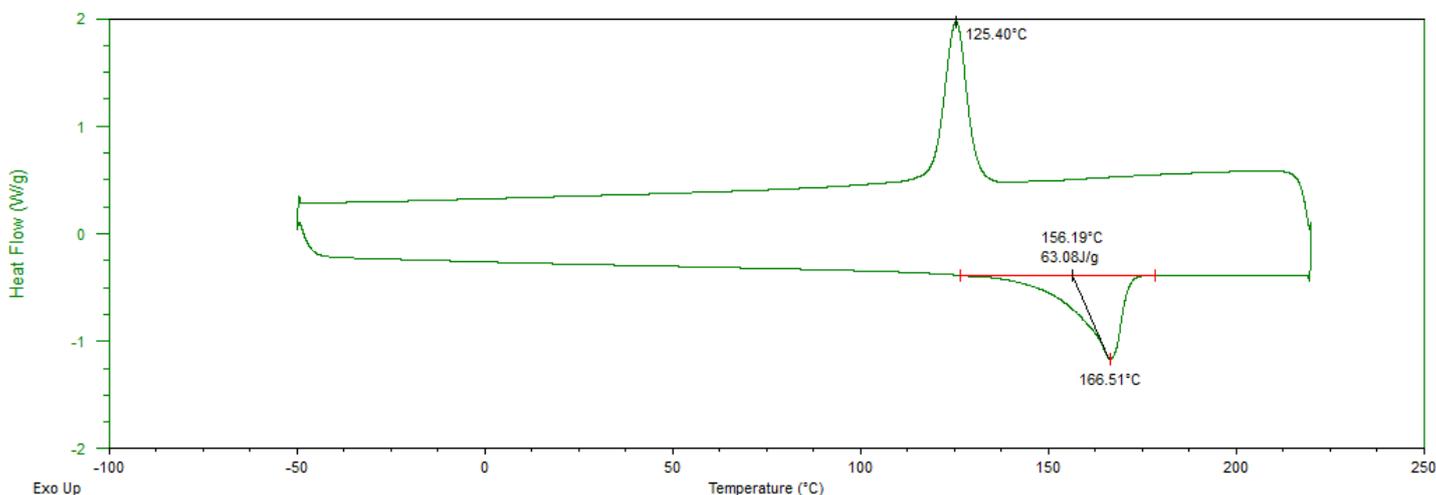


Figura 4.6: Risultati dell'analisi DSC sul PP Talco.

Tutti i grafici mostrano un solo picco, sia per la rampa di raffreddamento (relativo alla cristallizzazione) che per quella di riscaldamento (relativo alla fusione). La tabella 4.1 riassume i principali dati ricavati dalle analisi DSC sui materiali di partenza, con valori di temperatura arrotondati.

Tabella 4.1: Principali dati ricavati dalle analisi DSC sui materiali di partenza.

Campione	T Cristallizzazione (°C)	T Fusione (°C)	Entalpia di fusione (J/g)
Mask	124	162	97,10
PP Copo	109	166	70,34
PP Talco	125	166	63,08

Mask ha una temperatura di fusione leggermente inferiore rispetto agli altri due materiali, probabilmente poiché costituito da catene polimeriche a più basso peso molecolare medio. PP Copo ha invece una temperatura di cristallizzazione decisamente inferiore rispetto agli altri due materiali. La differenza con il Mask è presumibilmente dovuta al fatto che PP Copo è costituito da due polimeri differenti (PE e PP) e quindi non cristallizza tanto facilmente quanto un PP puro. Invece, lo scarto esistente fra PP Copo e PP Talco è verosimilmente dovuto alla presenza del filler, che promuove la nucleazione eterogenea dei cristalli aumentando la temperatura di cristallizzazione del PP Talco. Similmente, la differenza di entalpia di fusione fra PP Copo e PP Talco è dovuta soprattutto al fatto che quest'ultimo contiene una percentuale di carica inorganica (talco) che non fonde, e dunque non assorbe calore.

Formulazioni con PP Copo

Le figure 4.7, 4.8 e 4.9 mostrano rispettivamente i risultati delle analisi DSC su 75 Mask Copo, 50 Mask Copo e 25 Mask Copo.

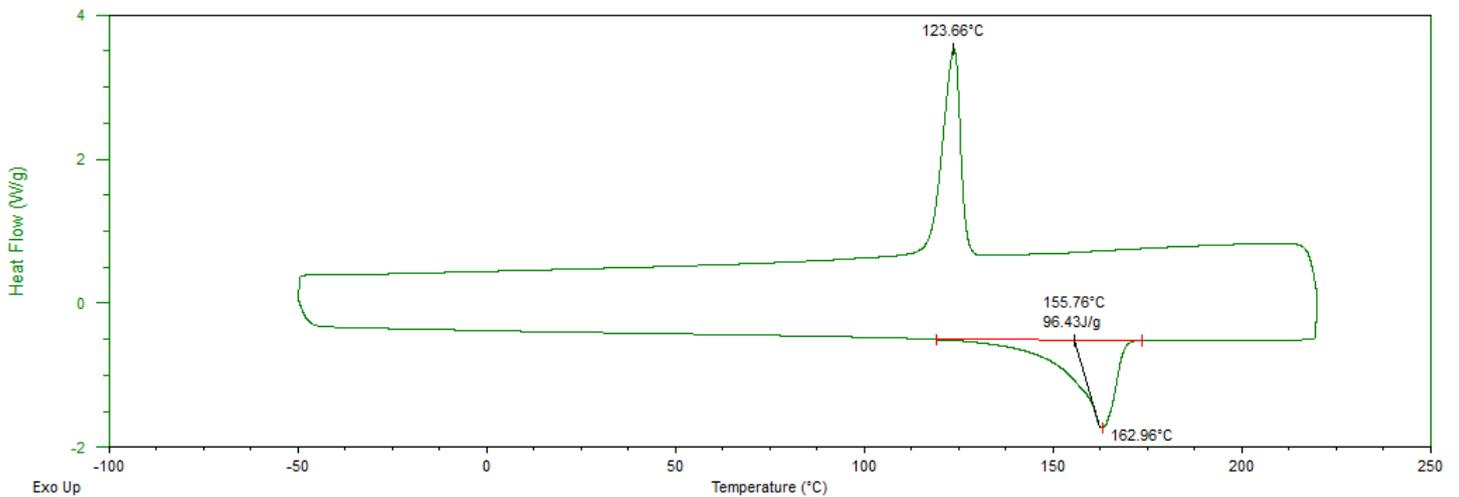


Figura 4.7: Risultati dell'analisi DSC sul 75 Mask Copo.

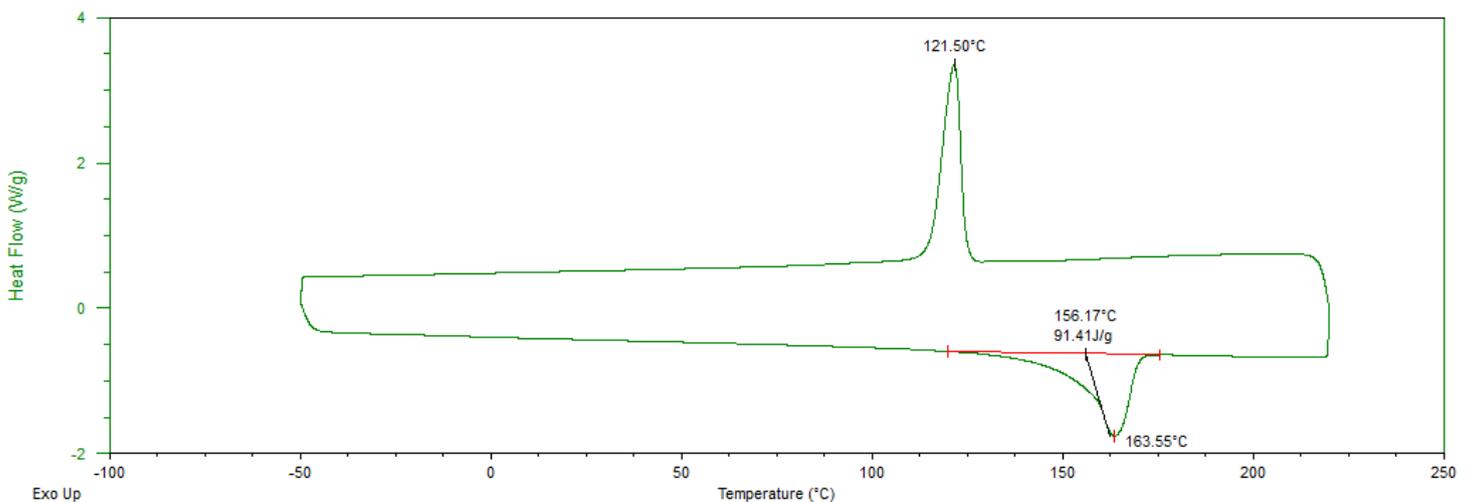


Figura 4.8: Risultati dell'analisi DSC sul 50 Mask Copo.

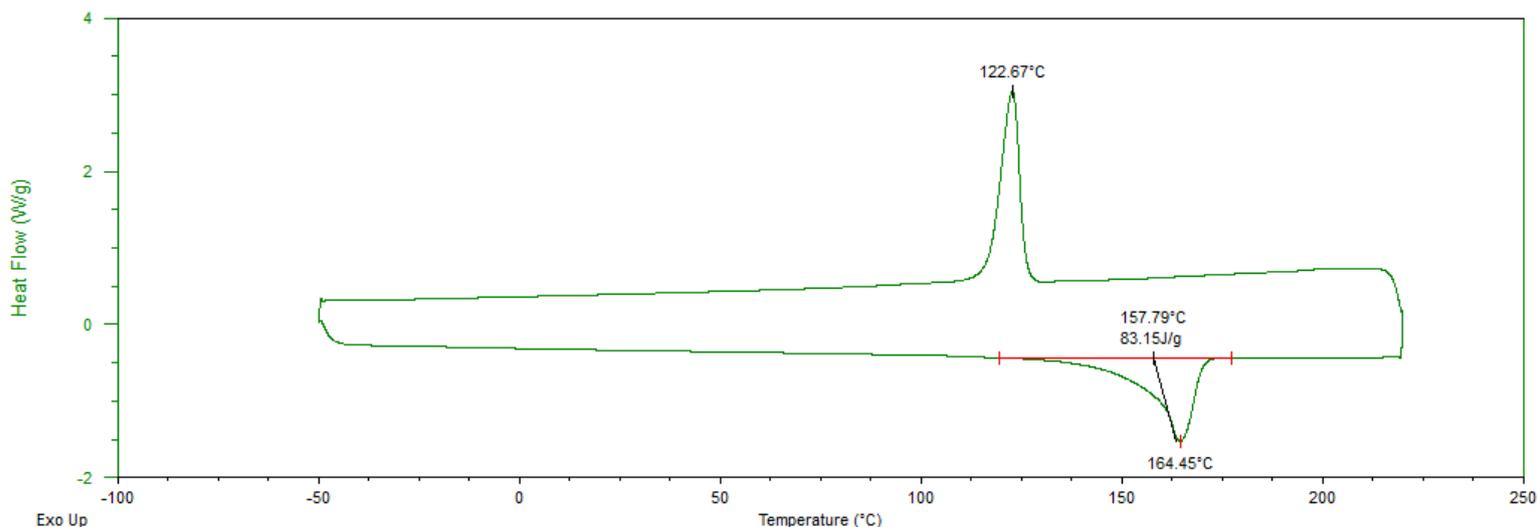


Figura 4.9: Risultati dell'analisi DSC sul 25 Mask Copo.

Le curve hanno un profilo simile a quello dei materiali di partenza, con un singolo picco di fusione ed un altro di cristallizzazione. La tabella 4.2 riassume i principali dati ricavati dalle analisi DSC sui blend Mask/PP Copo, con valori di temperatura arrotondati.

Tabella 4.2: Principali dati ricavati dalle analisi DSC sui blend Mask/PP Copo.

Campione	T Cristallizzazione (°C)	T Fusione (°C)	Entalpia di fusione (J/g)
75 Mask Copo	124	163	96,43
50 Mask Copo	122	164	91,41
25 Mask Copo	123	164	83,15

Le temperature di fusione e di cristallizzazione sono molto simili, l'entalpia di fusione, invece, diminuisce all'aumentare della percentuale di PP Copo: questo comportamento si deve alla diversa cristallinità dei due materiali presenti nei blend.

Formulazioni con PP Talco

Le figure 4.10, 4.11 e 4.12 mostrano rispettivamente i risultati delle analisi DSC su 75 Mask Talco, 50 Mask Talco e 25 Mask Talco.

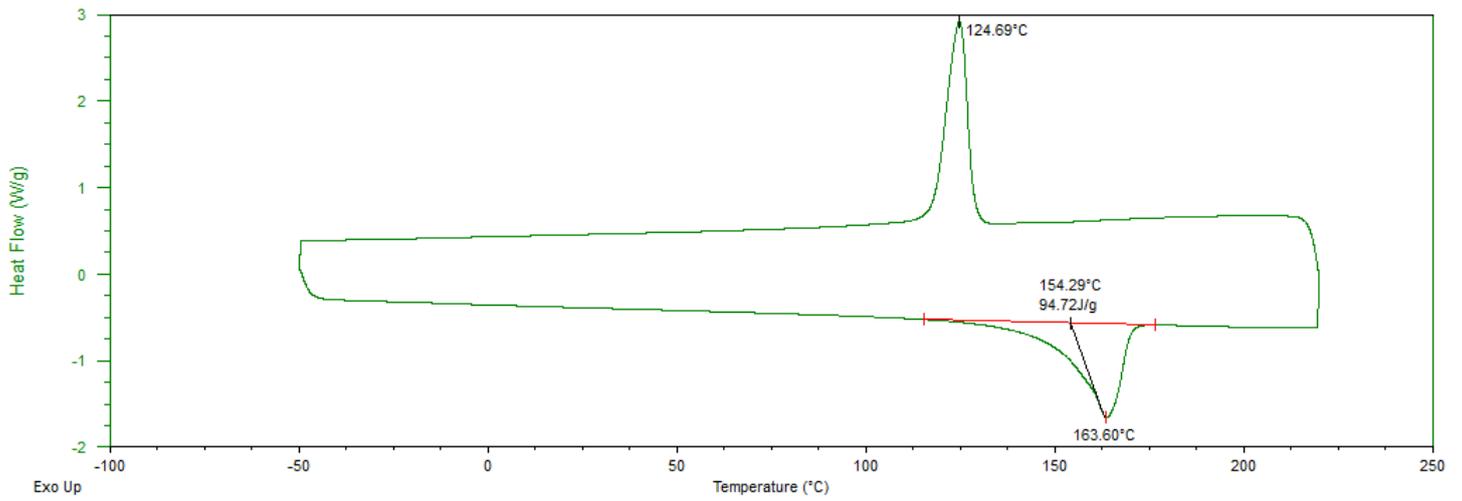


Figura 4.10: Risultati dell'analisi DSC sul 75 Mask Talco.

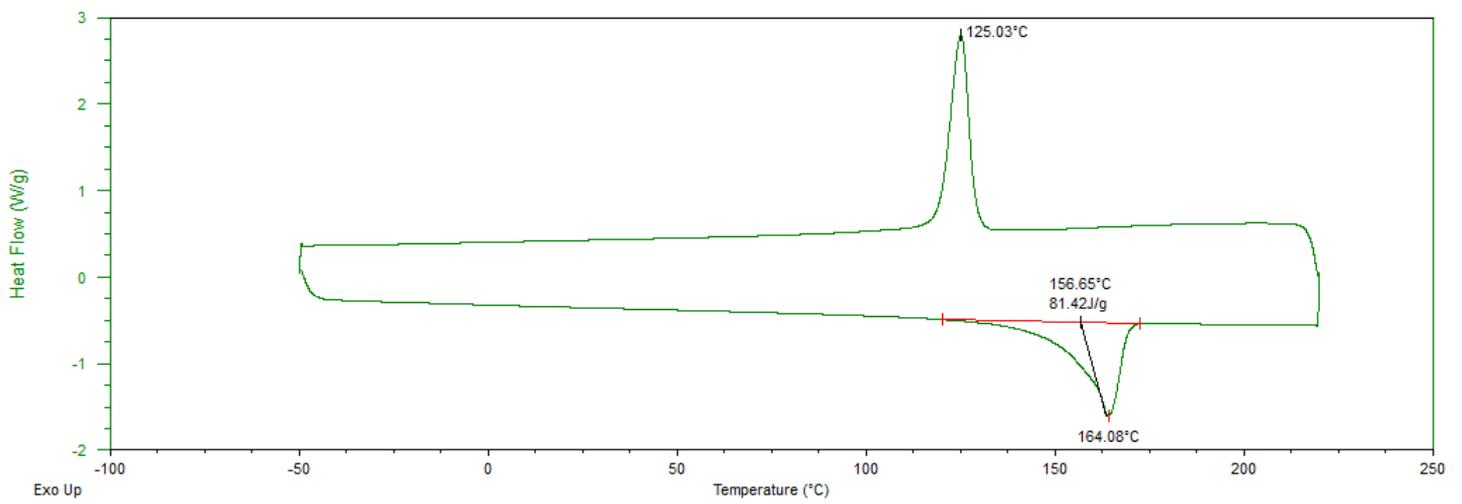


Figura 4.11: Risultati dell'analisi DSC sul 50 Mask Talco.

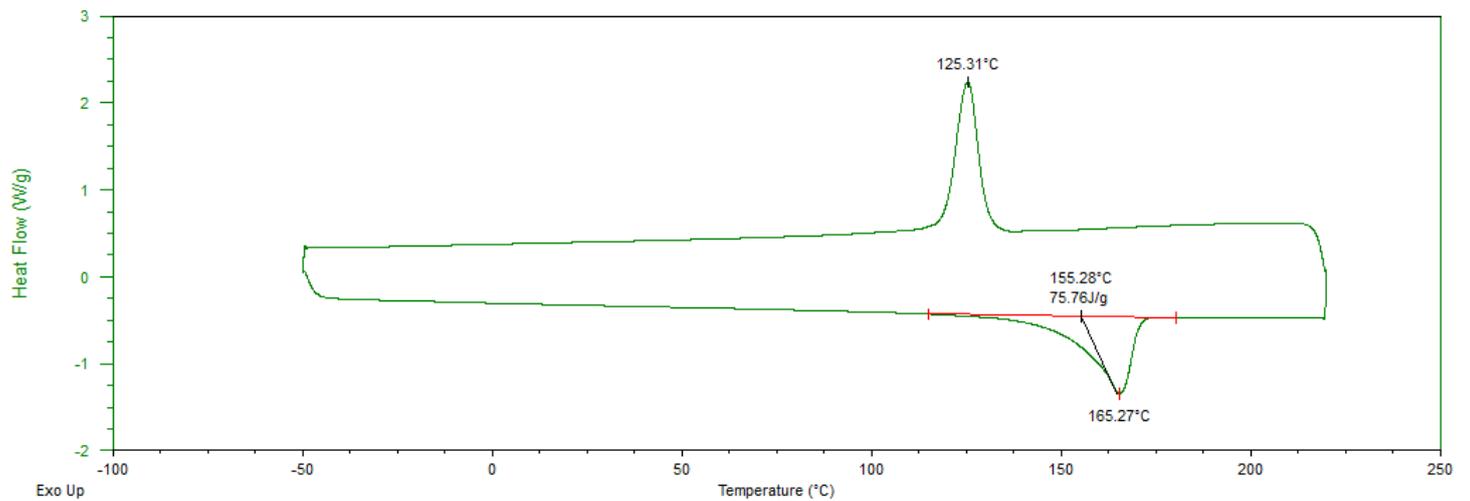


Figura 4.12: Risultati dell'analisi DSC sul 25 Mask Talco.

Per i tre materiali si ha lo stesso profilo visto in precedenza. La tabella 4.3 riassume i principali dati ricavati dalle analisi DSC sui blend Mask/PP Talco, con valori di temperatura arrotondati.

Tabella 4.3: Principali dati ricavati dalle analisi DSC sui blend Mask/PP Talco.

Campione	T Cristallizzazione (°C)	T Fusione (°C)	Entalpia di fusione (J/g)
75 Mask Talco	125	164	94,72
50 Mask Talco	125	164	81,42
25 Mask Talco	125	165	75,76

Anche in questo caso l'unica discrepanza fra i tre blend è nel valore dell'entalpia di fusione, che diminuisce all'aumentare della percentuale di PP Talco. Tale valore va tuttavia corretto considerando che questi materiali possiedono percentuali di talco differenti: 5% nel caso del 75 Mask Talco, 10% nel caso del 50 Mask Talco, 15% nel caso del 25 Mask Talco.

Formulazioni con polvere di talco e PP Copo

Le figure 4.13 e 4.14 mostrano rispettivamente i risultati delle analisi DSC su 30 Talco 35 Mask e su 30 Talco 50 Mask.

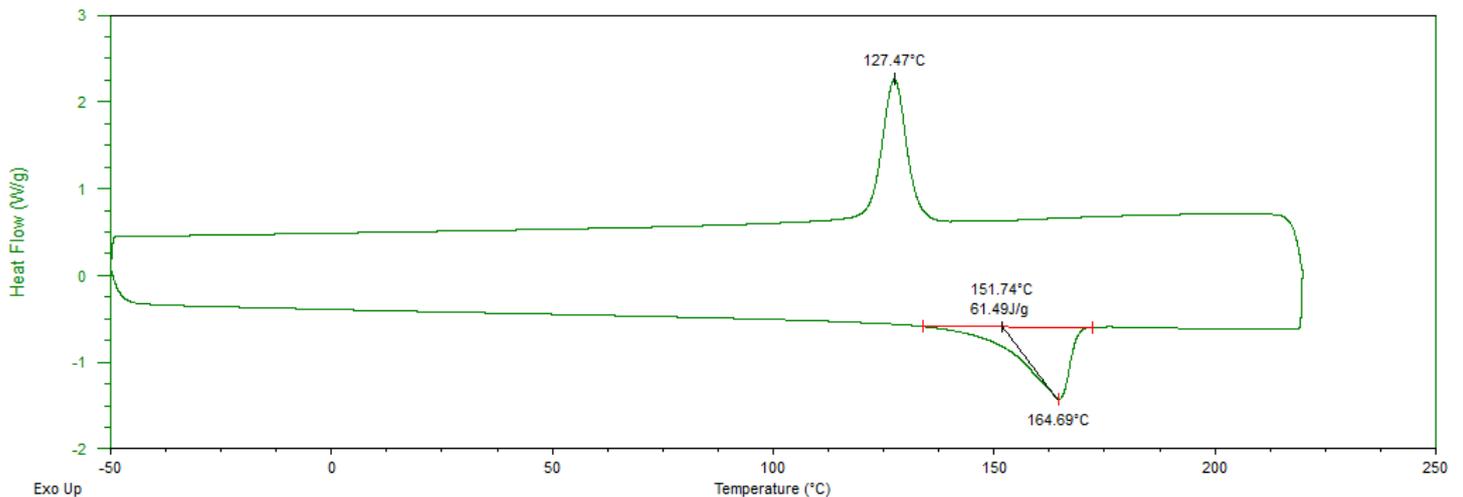


Figura 4.13: Risultati dell'analisi DSC sul 30 Talco 35 Mask.

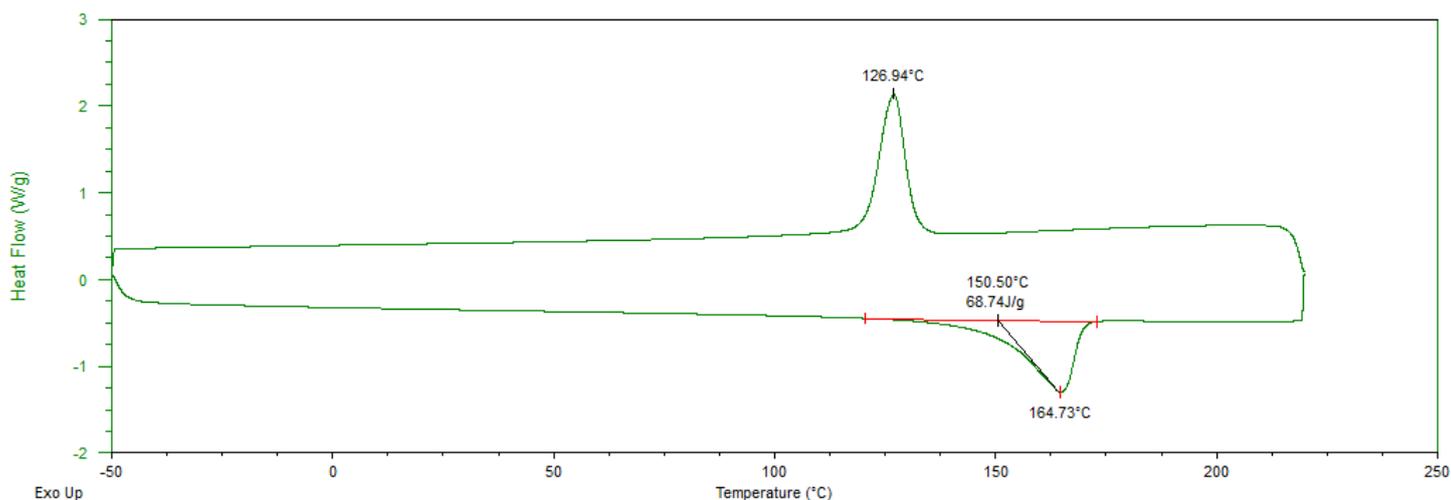


Figura 4.14: Risultati dell'analisi DSC sul 30 Talco 50 Mask

Anche in questo caso il profilo delle curve è analogo ai precedenti. La tabella 4.4 riassume i principali dati ricavati dalle analisi DSC sui blend Mask/polvere di talco/PP Copo, con valori di temperatura arrotondati.

Tabella 4.4: Principali dati ricavati dalle analisi DSC sui blend Mask/polvere di talco/PP Copo.

Campione	T Cristallizzazione (°C)	T Fusione (°C)	Entalpia di fusione (J/g)
30 Talco 35 Mask	127	165	61,49
30 Talco 50 Mask	127	165	68,74

I due materiali differiscono esclusivamente per il valore di entalpia di fusione, il quale è leggermente superiore nel caso del 30 Talco 50 Mask, poiché esso contiene più Mask e meno PP Copo.

Percentuali di cristallinità

Per poter determinare le percentuali di cristallinità dei polimeri che costituiscono i materiali caricati, è necessario rimuovere il contributo del filler. L'entalpia di fusione reale si ottiene dividendo i valori dei grafici per la frazione di materiale polimerico presente nel blend.

Il valore dell'entalpia di fusione per un polipropilene completamente cristallino è pari a 208 J/g [3]. Dividendo le entalpie reali per questo numero e moltiplicando per cento si ottiene la percentuale di cristallinità dei polimeri che costituiscono i materiali realizzati. Tutti i dati relativi ai calcoli descritti sono riportati nella tabella 4.5

Tabella 4.5: Dati relativi al calcolo della percentuale di cristallinità di tutti i materiali realizzati.

Materiale	Frazione di materiale polimerico	Entalpia di fusione misurata (J/g)	Entalpia di fusione reale (J/g)	Percentuale di cristallinità (%)
Mask	1	97,10	97,10	46,7
PP Copo	1	70,34	70,34	33,8
PP Talco	0,80	63,08	78,85	37,9
75 Mask Copo	1	96,43	96,43	46,4
50 Mask Copo	1	91,41	91,41	44,0
25 Mask Copo	1	83,15	83,15	40,0
75 Mask Talco	0,95	94,72	99,71	47,9
50 Mask Talco	0,90	81,42	90,47	43,5
25 Mask Talco	0,85	75,76	89,13	42,8
30 Talco 35 Mask	0,70	61,49	87,84	42,2
30 Talco 50 Mask	0,70	68,74	98,20	47,2

Tutti i materiali possiedono una percentuale di cristallinità inferiore al 50%, tuttavia quelli contenenti più Mask presentano numeri più alti. Ciò si deve alla natura del copolimero statistico PE/PP, il quale cristallizza di meno rispetto al PP del Mask.

Inoltre, la presenza del filler favorisce la nucleazione eterogenea, pertanto i materiali contenenti talco hanno generalmente percentuali di cristallinità leggermente più alte rispetto agli omologhi privi di filler.

Le percentuali di cristallinità dei materiali realizzati, seppur non molto elevate, sono adatte alla stampa 3D, poiché valori troppo alti causerebbero un aumento dei fenomeni di ritiro e di imbarcamento dell'oggetto stampato.

4.2.2. Analisi termogravimetriche

Le TGA hanno permesso di analizzare i fenomeni di degradazione termica dei materiali e di verificare la percentuale di filler inorganico realmente presente all'interno delle formulazioni.

Materiali di partenza

Le curve termogravimetriche di Mask, PP Copo e PP Talco sono riportate nelle figure 4.15, 4.16 e 4.17.

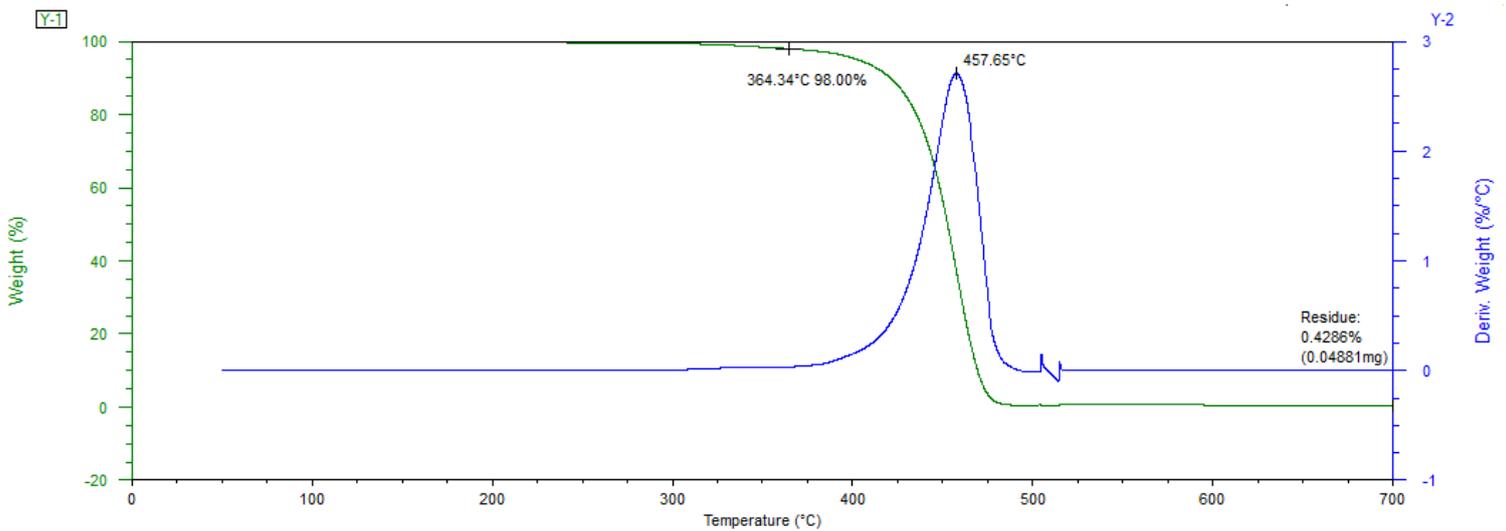


Figura 4.15: Risultati dell'analisi TGA sul Mask.

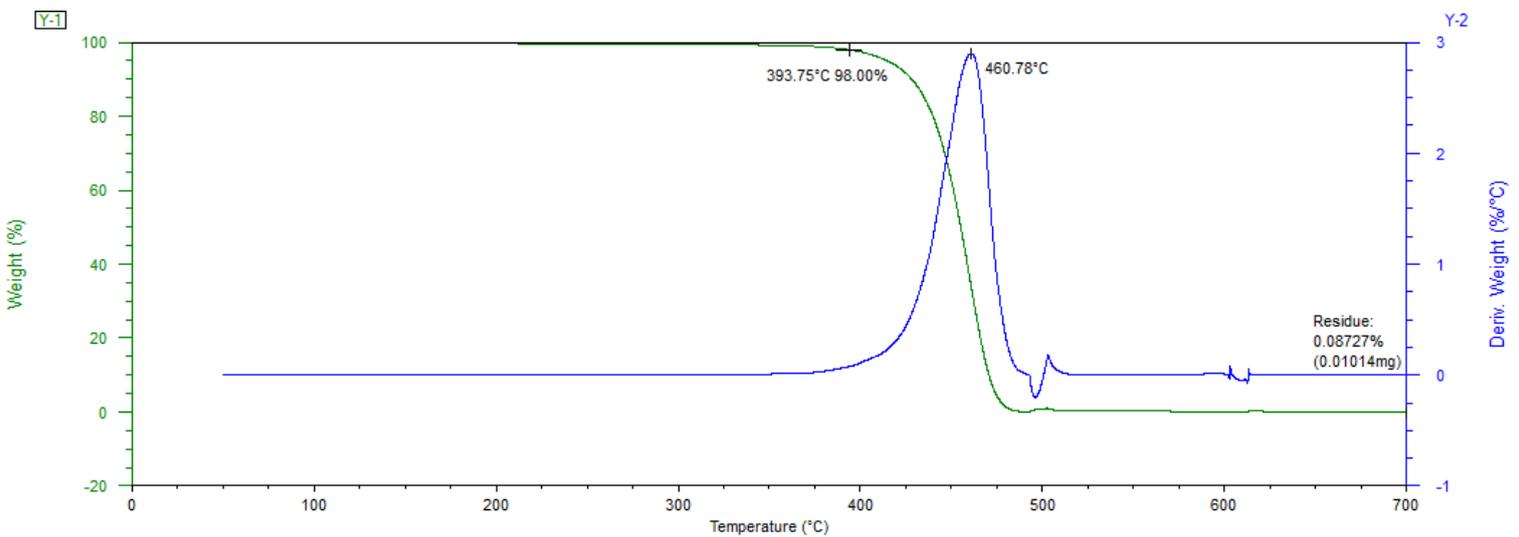


Figura 4.16: Risultati dell'analisi TGA sul PP Copo.

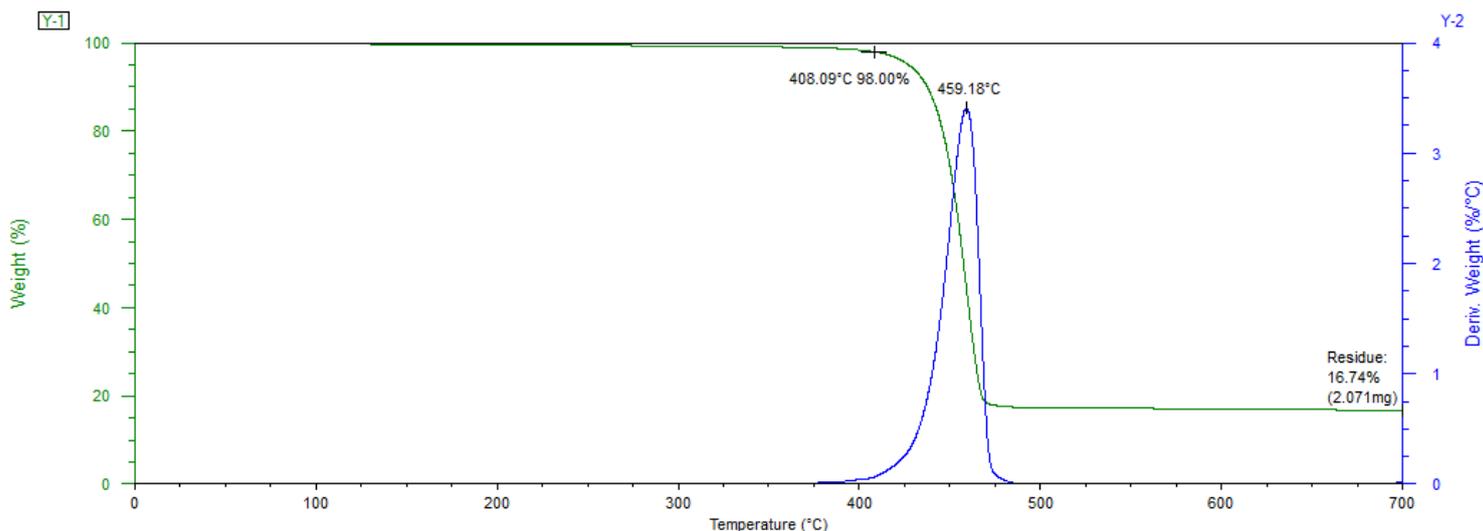


Figura 4.17: Risultati dell'analisi TGA sul PP Talco.

La tabella 4.6 riassume i dati ottenuti dalle analisi TGA svolte sui materiali di partenza, con i valori arrotondati.

Tabella 4.6: Principali dati ricavati dalle analisi TGA sui materiali di partenza.

Campione	T Onset (°C)	T Max degradazione (°C)	Residuo percentuale (%)
Mask	364	458	0,4
PP Copo	394	461	0,1
PP Talco	408	459	16,7

Le temperature di massima velocità di degradazione dei tre materiali sono molto simili, si nota, invece, che Mask presenta una temperatura di onset inferiore, probabilmente perché costituito da PP a più basso peso molecolare medio. Il residuo di Mask è verosimilmente dovuto ad un filler di carbonato di calcio, invece nel caso del PP Talco si tratta dello stesso talco.

Formulazioni con PP Copo

Le curve termogravimetriche di 75 Mask Copo, 50 Mask Copo e 25 Mask Copo sono riportate nelle figure 4.18, 4.19 e 4.20.

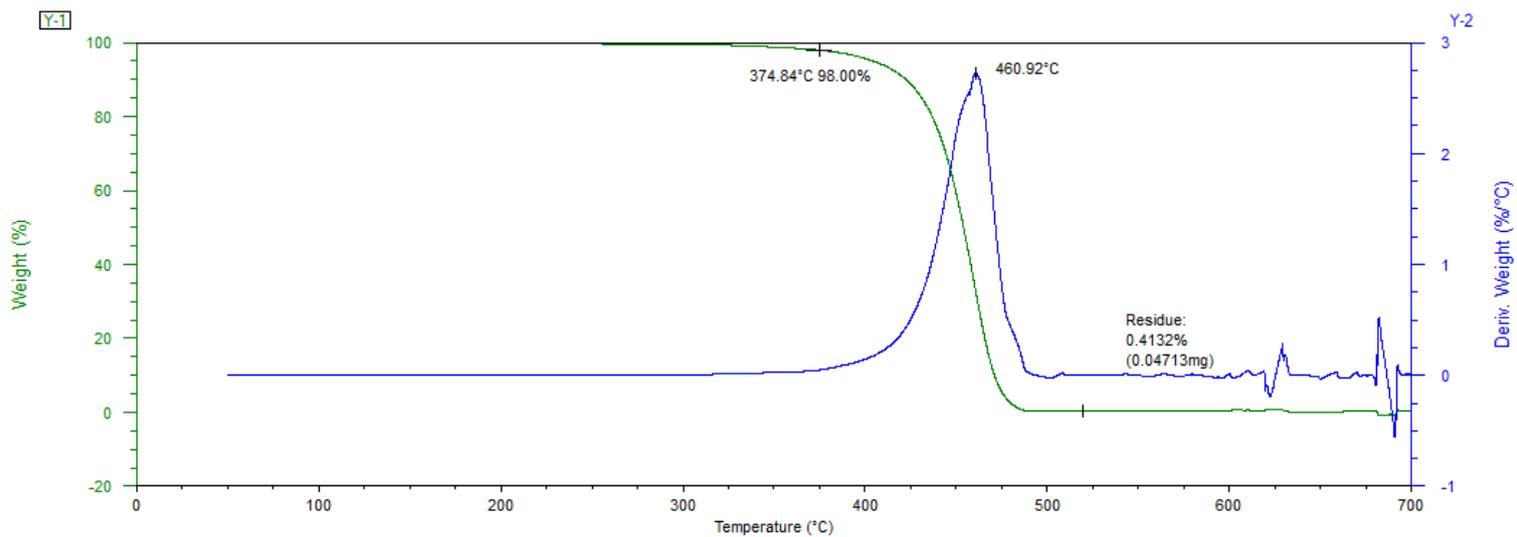


Figura 4.18: Risultati dell'analisi TGA sul 75 Mask Copo.

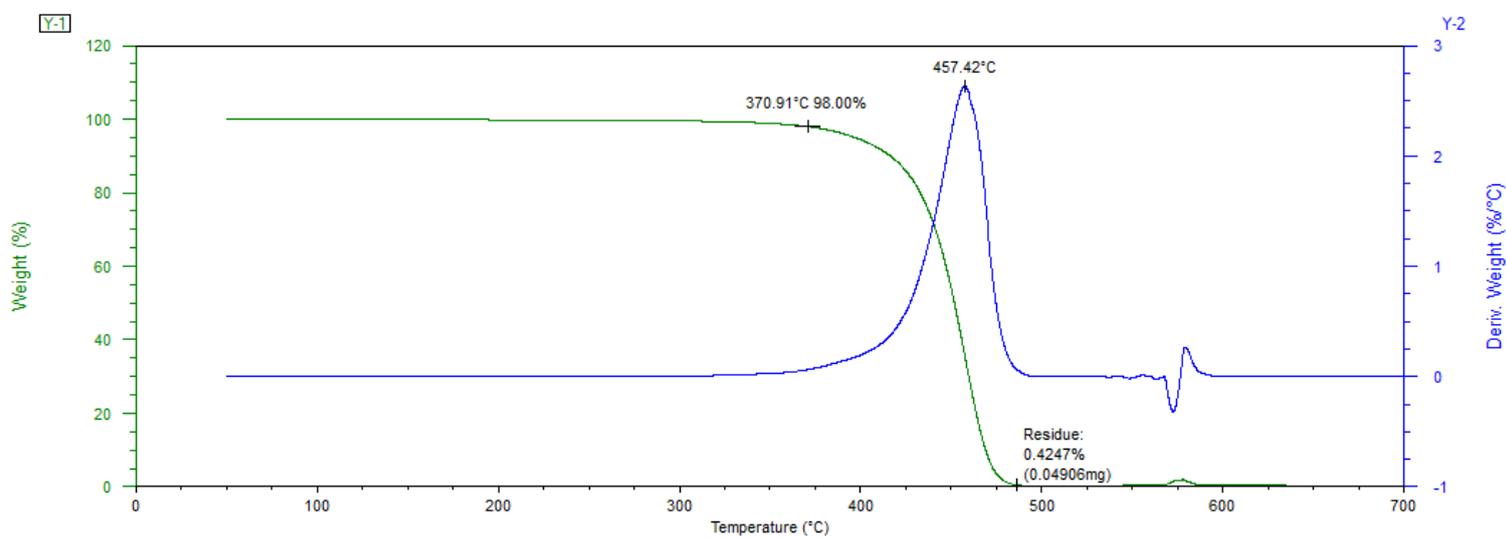


Figura 4.19: Risultati dell'analisi TGA sul 50 Mask Copo.

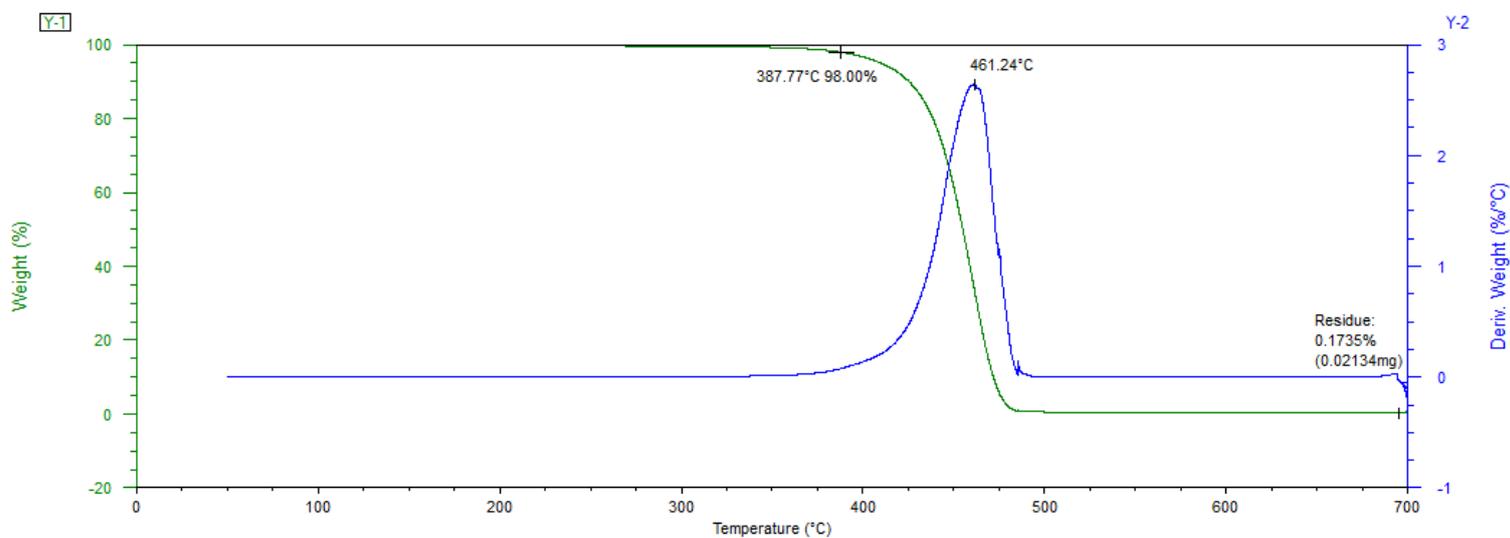


Figura 4.20: Risultati dell'analisi TGA sul 25 Mask Copo.

La tabella 4.7 riepiloga i dati ottenuti dalle analisi TGA svolte sui blend Mask/PP Copo, con i valori arrotondati.

Tabella 4.7: Principali dati ricavati dalle analisi TGA sui blend Mask/PP Copo.

Campione	T Onset (°C)	T Max degradazione (°C)	Residuo percentuale (%)
75 Mask Copo	375	461	0,4
50 Mask Copo	371	457	0,4
25 Mask Copo	388	461	0,2

I tre materiali presentano caratteristiche molto simili.

Formulazioni con PP Talco

Le curve termogravimetriche di 75 Mask Talco, 50 Mask Talco e 25 Mask Talco sono riportate nelle figure 4.21, 4.22 e 4.23.

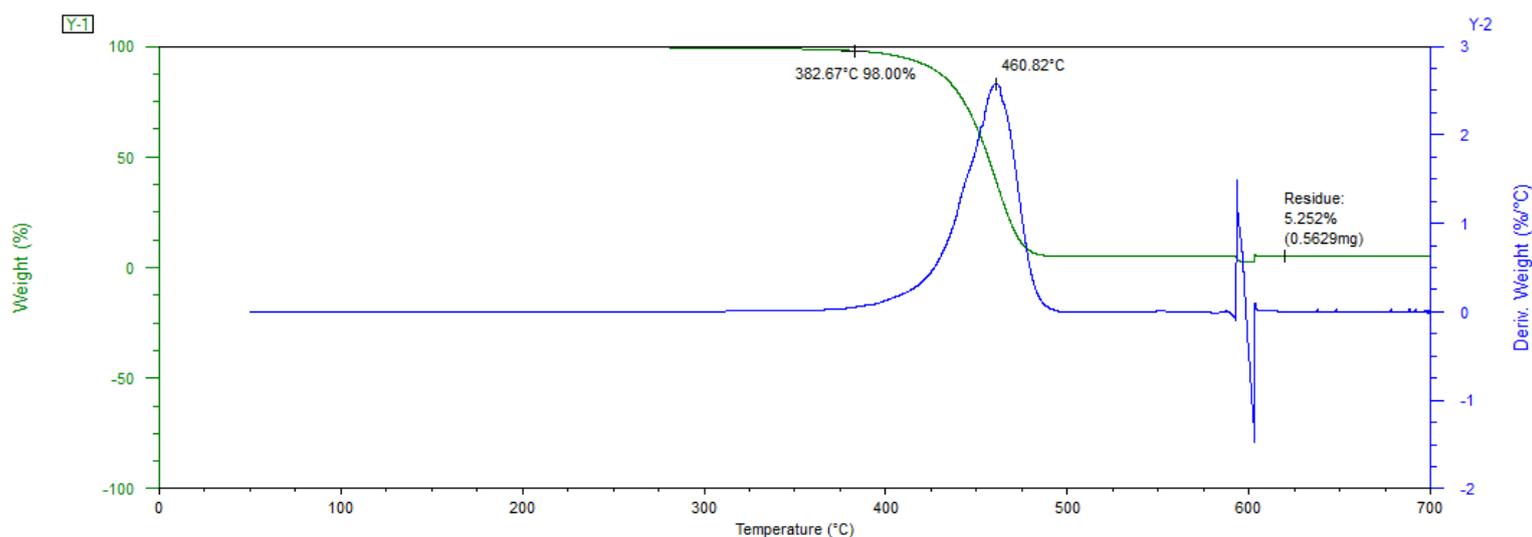


Figura 4.21: Risultati dell'analisi TGA sul 75 Mask Talco.

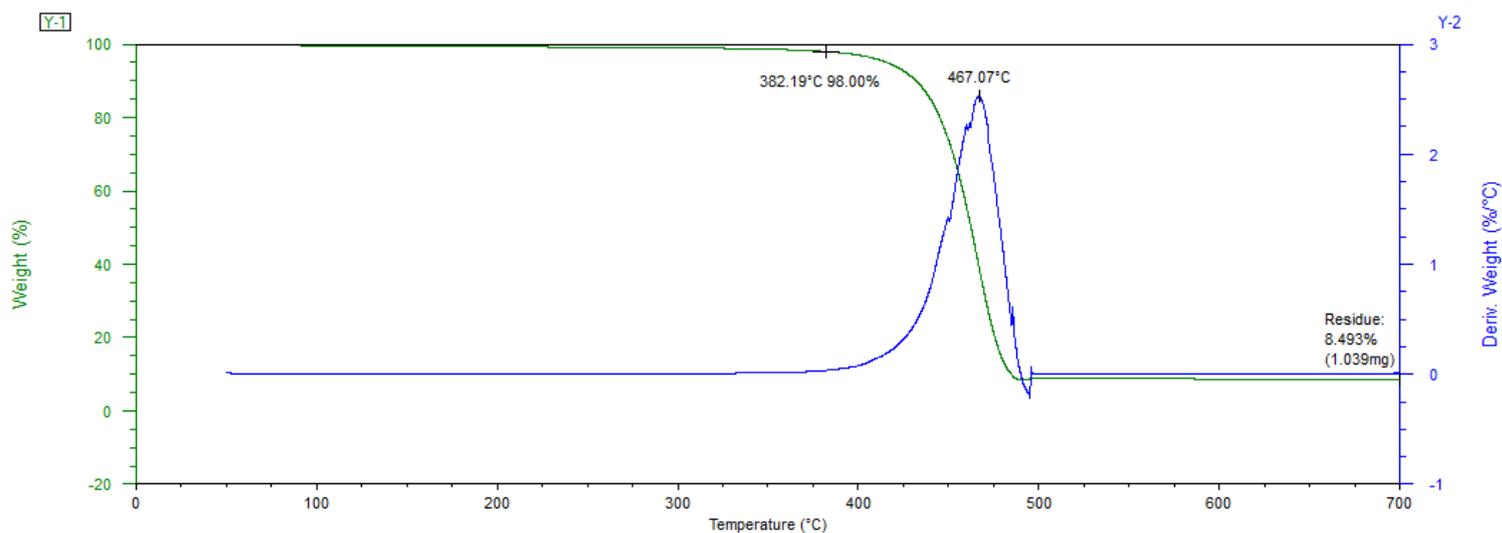


Figura 4.22: Risultati dell'analisi TGA sul 50 Mask Talco.

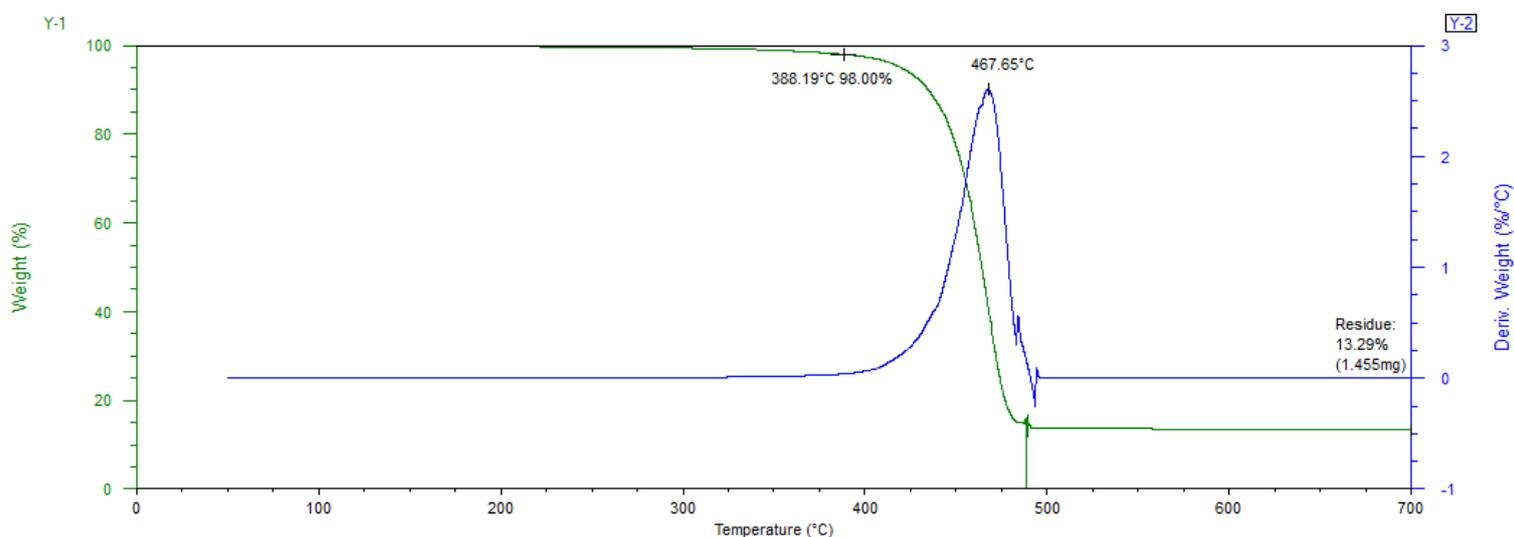


Figura 4.23: Risultati dell'analisi TGA sul 25 Mask Talco.

La tabella 4.8 riassume i dati ottenuti dalle analisi TGA svolte sui blend Mask/PP Talco, con i valori arrotondati.

Tabella 4.8: Principali dati ricavati dalle analisi TGA sui blend Mask/PP Talco.

Campione	T Onset (°C)	T Max degradazione (°C)	Residuo percentuale (%)
75 Mask Talco	383	461	5,2
50 Mask Talco	382	467	8,5
25 Mask Talco	388	468	13,3

L'unica differenza rilevante fra i tre materiali è la percentuale di residuo inorganico, che come previsto si avvicina al 5% per 75 Mask Talco, al 10% per 50 Mask Talco e al 15% per 25 Mask Talco.

Formulazioni con polvere di talco e PP Copo

Le curve termogravimetriche di 30 Talco 35 Mask e 30 Talco 50 Mask sono riportate nelle figure 4.24 e 4.25.

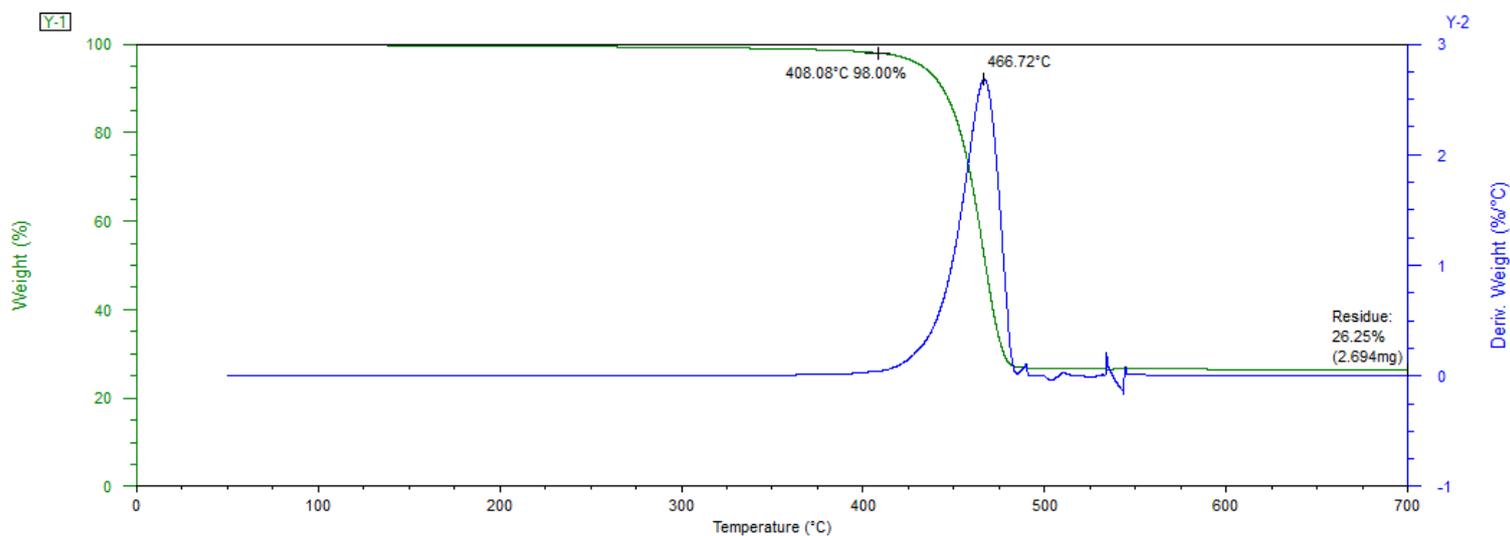


Figura 4.24: Risultati dell'analisi TGA sul 30 Talco 35 Mask.

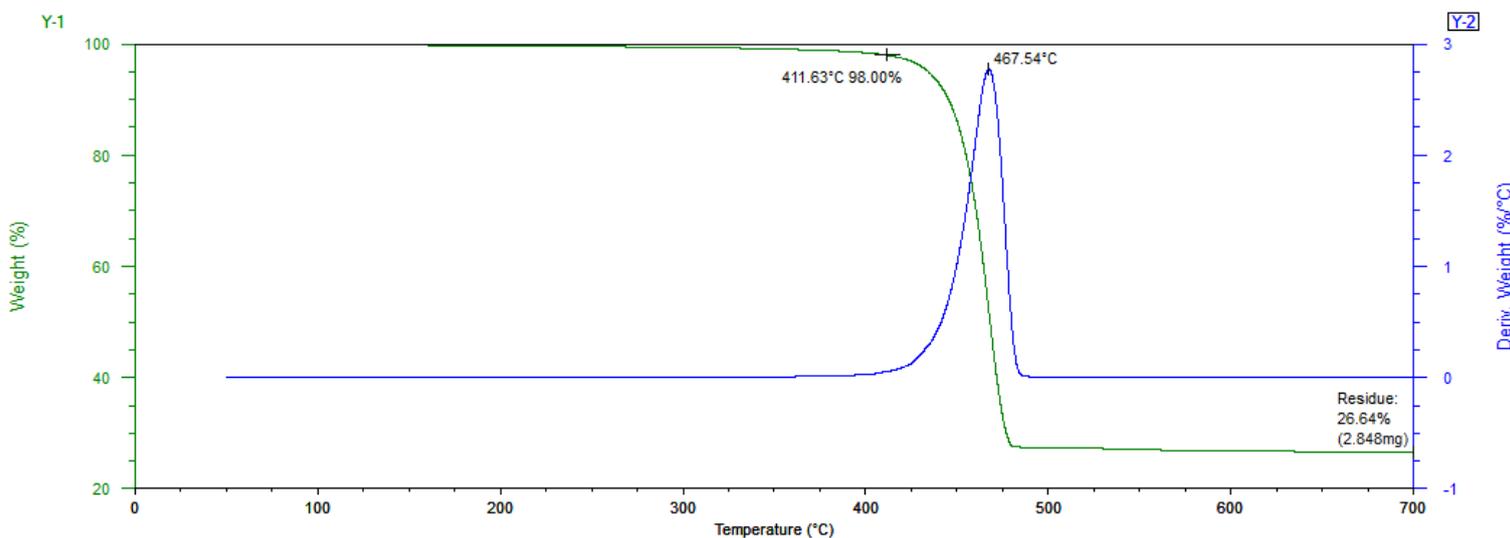


Figura 4.24: Risultati dell'analisi TGA sul 30 Talco 50 Mask.

La tabella 4.9 riassume i dati ottenuti dalle analisi TGA svolte sui blend Mask/PP Talco, con i valori arrotondati.

Tabella 4.9: Principali dati ricavati dalle analisi TGA sui blend Mask/polvere di talco/PP Copo.

Campione	T Onset (°C)	T Max degradazione (°C)	Residuo percentuale (%)
30 Talco 35 Mask	408	467	26,2
30 Talco 50 Mask	412	468	26,4

Anche questi materiali hanno proprietà molto simili. Da sottolineare che la percentuale reale di talco all'interno dei due blend prodotti al miniestrusore è leggermente minore di quella nominale (30%).

In definitiva, tutti i materiali realizzati presentano una temperatura di onset prossima ai 380°C, con l'eccezione del Mask (364°C) e dei materiali contenenti una percentuale di talco maggiore o uguale al 20%. Questi ultimi presentano temperature di circa 410°C, tuttavia il dato è plausibilmente falsato dall'elevata quantità di talco, che non degrada ad alte temperature.

Le temperature di massima velocità di degradazione sono ancora più allineate, visto che tutti i materiali mostrano un valore di circa 460°C.

4.2.3. Analisi reologiche

Il primo passo per poter caratterizzare reologicamente i materiali consiste nella determinazione dell'intervallo di frequenze ω da impostare durante le prove di frequency sweep. Dai risultati dei lavori [4] e [5] si evince che il copolimero ISPLEN PB 170 G2M può essere correttamente analizzato in modalità frequency sweep in un intervallo compreso fra 0,1 e 100 rad/s. Non si conosce, invece, l'intervallo di ω applicabile al materiale costituito da mascherine pure, pertanto è stata svolta una prova di strain sweep sul Mask a 230°C e 100 rad/s (figura 4.25).

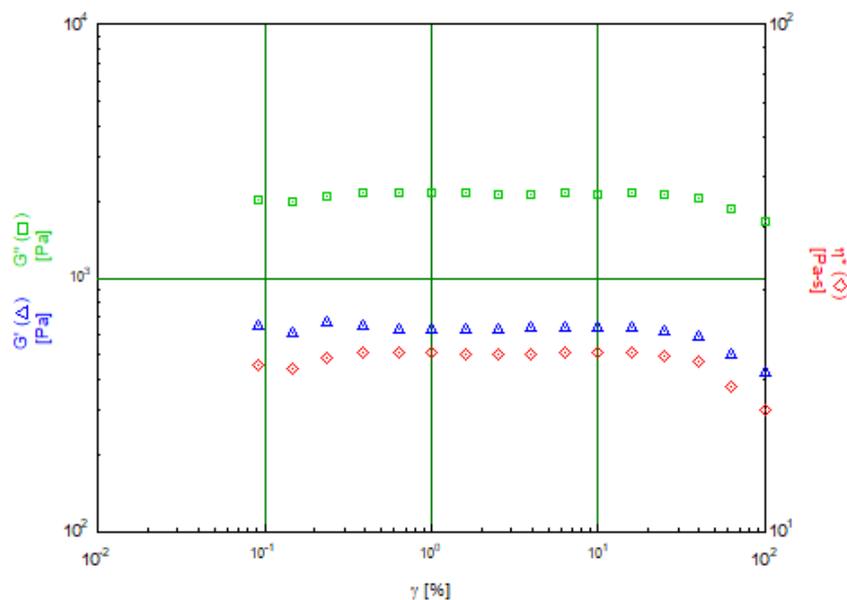


Figura 4.25: Prova di strain sweep su Mask a 230°C e 100 rad/s.

Nel precedente grafico sono riportati i valori di η^* , G' e G'' al variare della percentuale di deformazione γ . Si può notare come questi tre parametri siano pressoché costanti, ciò suggerisce che il valore di ω adottato durante questa prova sia applicabile anche alle mascherine pure, pertanto si è deciso di svolgere tutte le prove di frequency sweep in un intervallo che va da 0,1 a 100 rad/s.

Come discusso in precedenza, un materiale polimerico per stampa 3D deve manifestare fenomeni di shear thinning e di yield stress, pertanto la curva reologica di frequency sweep deve avere una forma caratteristica. Le curve ottenute con questo tipo di analisi sono state sottoposte all'operazione di fitting, necessaria per poter applicare il modello di Carreau modificato. Il modello consente di descrivere la curva reologica come una funzione $\eta^*(\omega)$ [21]:

$$\eta^* = \frac{\eta_0}{[1 + (\lambda\omega)]^{(1-n)}} + \frac{\sigma_0}{\omega}$$

Dove:

- η^* è la viscosità complessa misurata in Pa*s.
- ω è la frequenza della sollecitazione misurata in rad/s.
- η_0 è la viscosità quando lo sforzo di taglio è pari a zero, è misurata in Pa*s.
- λ è il tempo di rilassamento del materiale, che determina la posizione del ginocchio della curva ad alte frequenze ed è misurato in s.
- n è un esponente adimensionale che descrive il comportamento ad alte frequenze.
- σ_0 è il coefficiente di yield stress del fuso, che descrive il comportamento a basse frequenze ed è misurato in Pa.

La figura 4.26 mostra in blu la curva reologica di un materiale che presenta sia yield stress che shear thinning ed aiuta a comprendere l'influenza dei quattro parametri η_0 , λ , n e σ_0 .

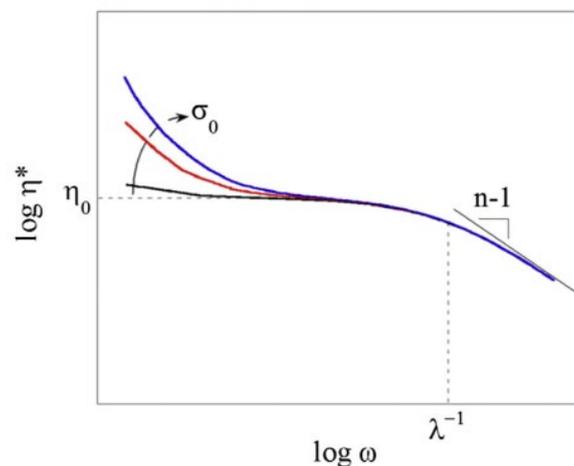


Figura 4.26: Influenza dei quattro parametri del modello di Carreau modificato sulla curva reologica [21].

Di seguito sono riportati i risultati delle prove reologiche e dei fitting, al termine viene discusso il processo decisionale che ha portato alla selezione di due materiali per la stampa FDM.

Materiali di partenza

Le curve reologiche sperimentali di Mask, PP Copo e PP Talco, riportate in figura 4.27, 4.28 e 4.29, sono fondamentali per poter comprendere il comportamento degli altri materiali realizzati.

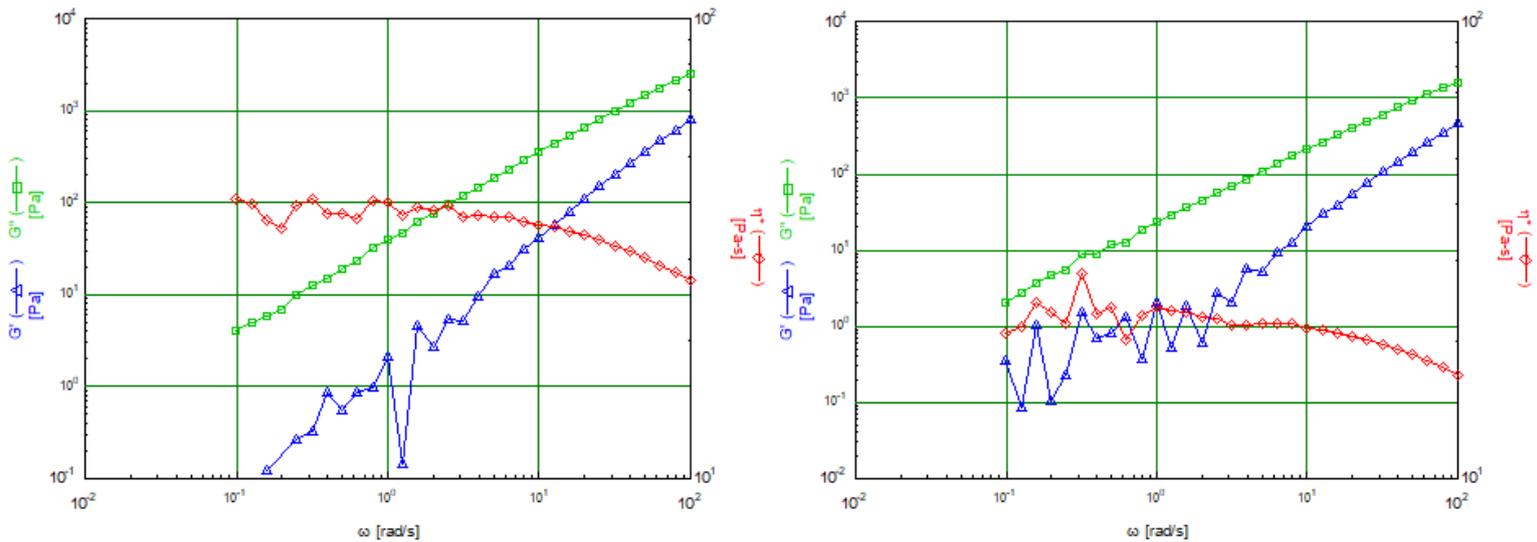


Figura 4.27: Risultati delle analisi reologiche sul Mask. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C

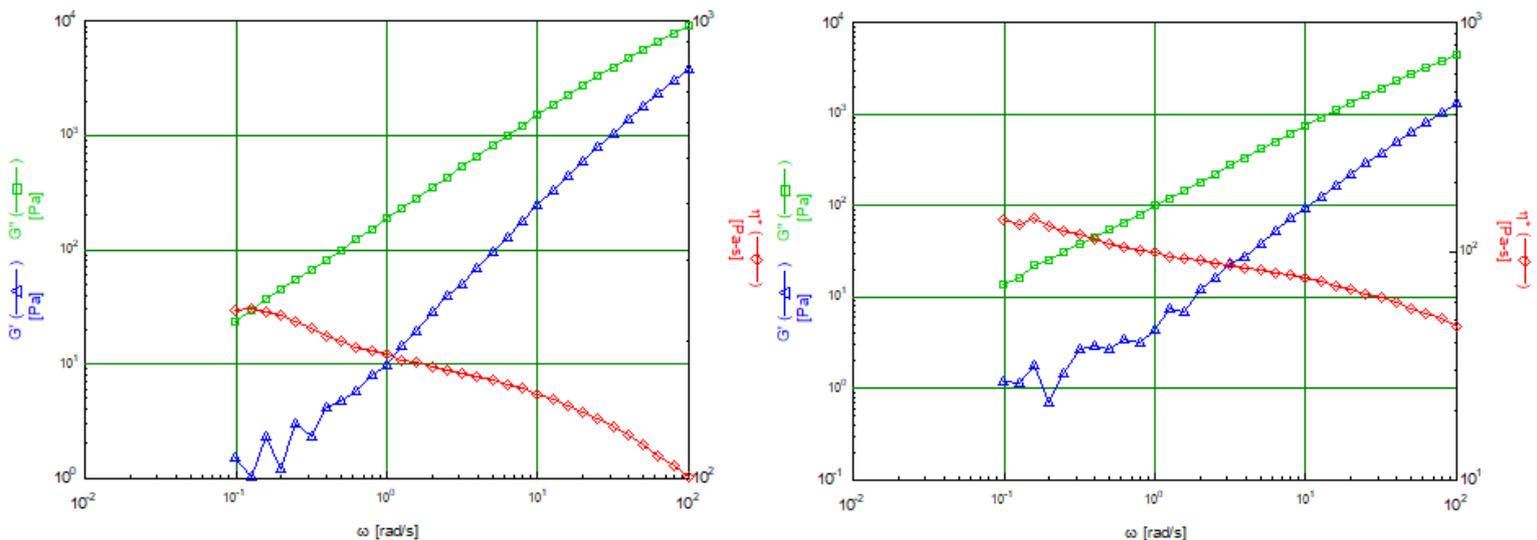


Figura 4.28: Risultati delle analisi reologiche sul PP Copo. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C

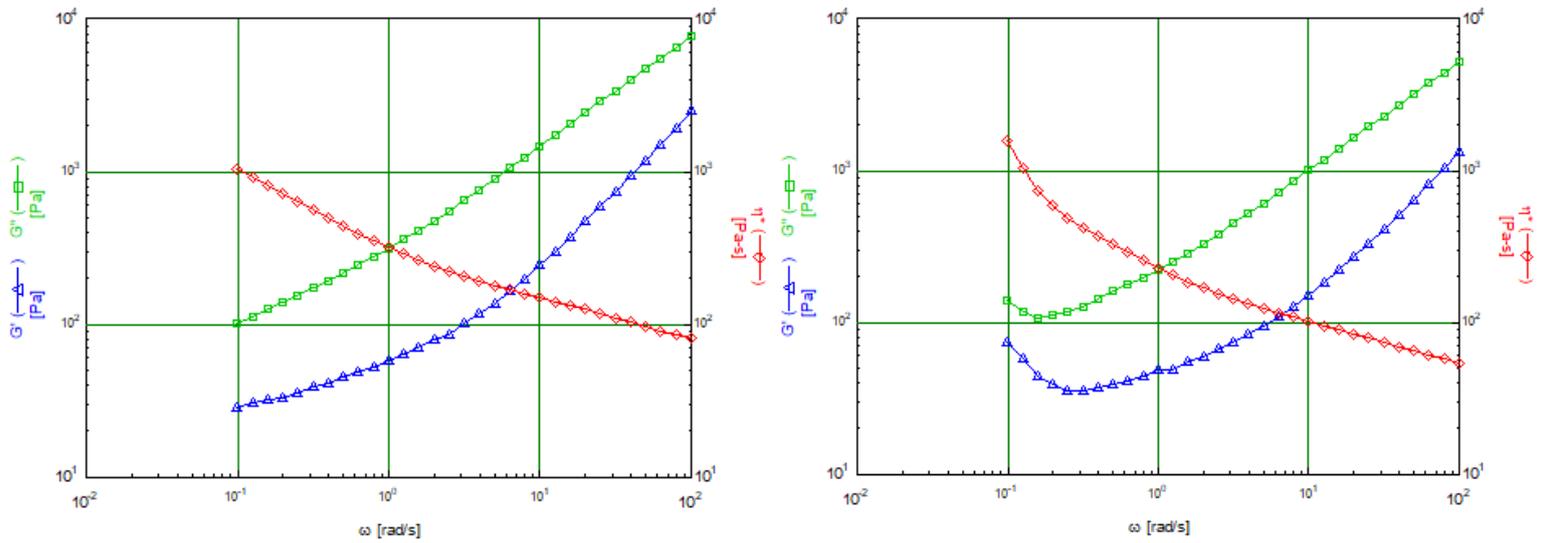


Figura 4.29: Risultati delle analisi reologiche sul PP Talco. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C

In questi grafici i due moduli G' e G'' non si incrociano per nessun valore di ω , questa caratteristica è comune a tutte le curve reologiche ottenute, anche a quelle dei blend. Invece, per quanto concerne l'andamento di η^* , i tre materiali presentano caratteristiche differenti:

- Mask possiede la viscosità più bassa, con valori che non superano mai i 50 Pa*s. Si ha un debole comportamento di shear thinning, ma il fenomeno di yield strength è assente.
- PP Copo ha una viscosità dell'ordine di grandezza di 10^2 Pa*s. Presenta un comportamento di shear thinning più marcato rispetto a Mask, tuttavia anche in questo caso non si ha il fenomeno di yield strength.
- PP Talco possiede valori di viscosità che raggiungono anche 10^3 Pa*s e presenta shear thinning. A differenza del PP Copo, esso manifesta il fenomeno di yield strength, soprattutto nel grafico relativo ai 260°C.

Applicando il modello di Carreau modificato alle curve, sono stati ottenuti i risultati mostrati in tabella 4.10 e 4.11, rispettivamente per 230°C e 260°C.

Tabella 4.10: Parametri del modello di Carreau modificato per i materiali di partenza, a 230°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
Mask	38,6387	0,03818	0,76915	-0,0197
PP Copo	188,295	0,19126	0,79810	6,09350
PP Talco	601,297	31,8803	0,75012	67,6045

Tabella 4.11: Parametri del modello di Carreau modificato per i materiali di partenza, a 260°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
Mask	23,3097	0,09288	0,86712	-0,1449
PP Copo	101,295	0,33418	0,79370	4,55323
PP Talco	125,188	0,20057	0,71448	103,542

I valori σ_0 relativi al Mask sono negativi a causa di errori sperimentali, devono invece considerarsi pari a zero. Da notare i valori di σ_0 del PP Talco, molto più alti rispetto agli altri due materiali: ciò sottolinea la presenza del fenomeno di yield stress.

Formulazioni con PP Copo

Nelle figure 4.30, 4.31 e 4.32 sono riportate le curve reologiche dei blend Mask/PP Copo.

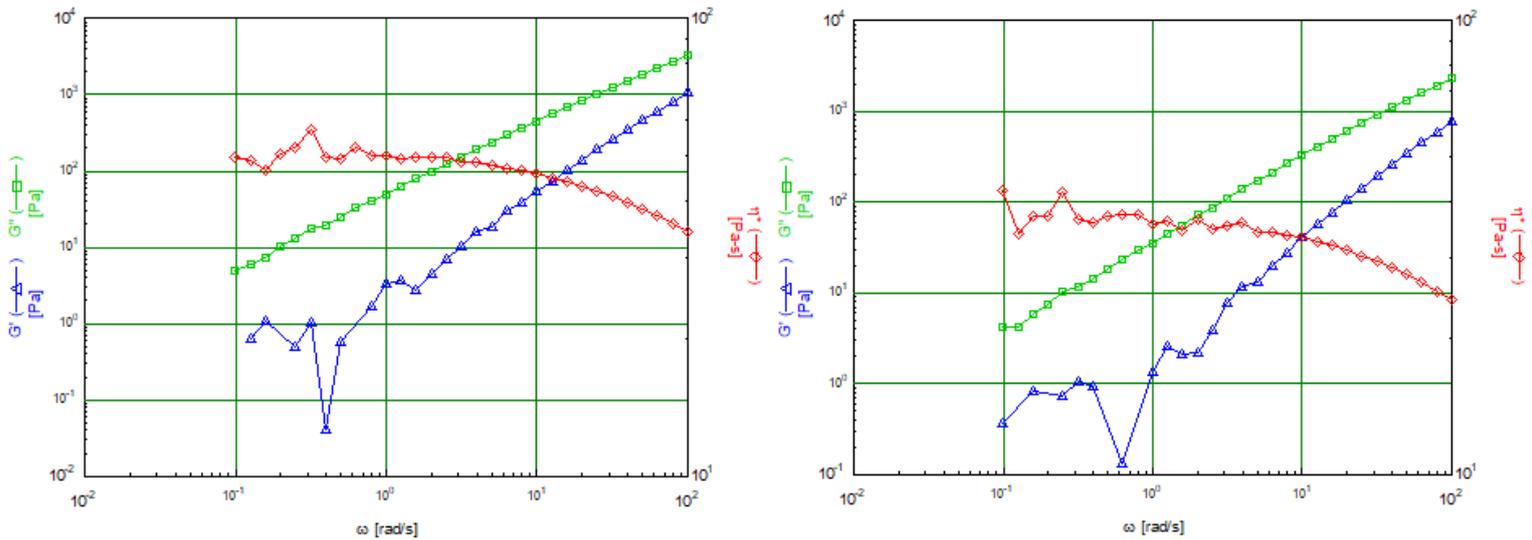


Figura 4.30: Risultati delle analisi reologiche sul 75 Mask Copo. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

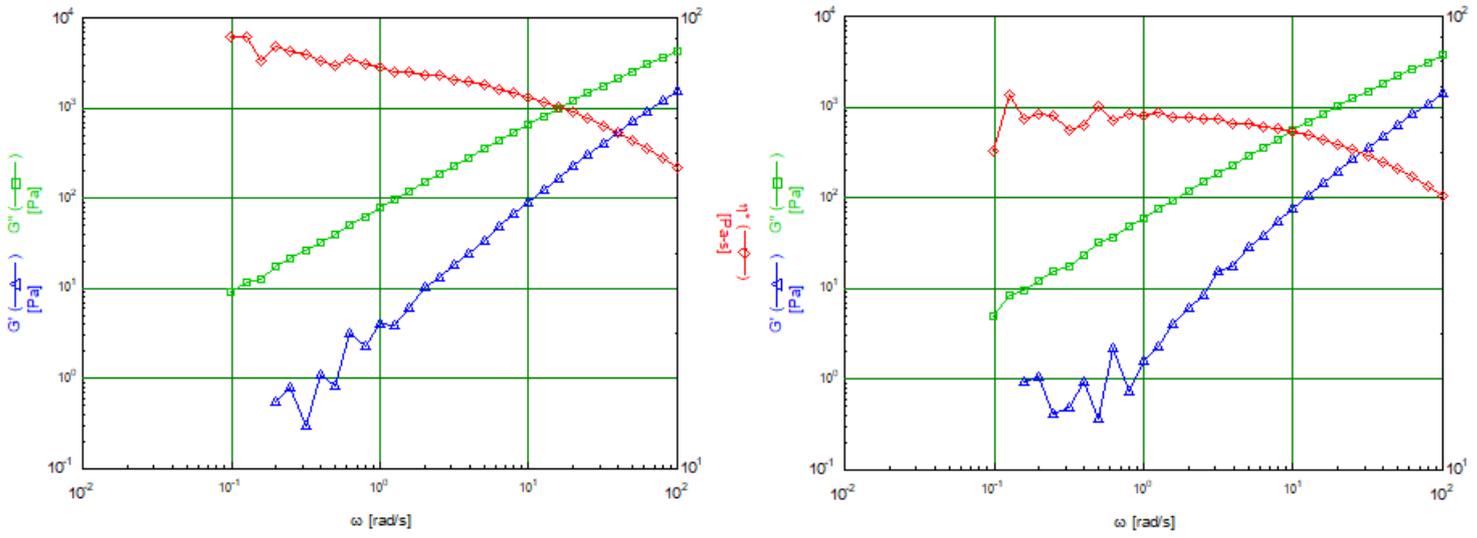


Figura 4.31: Risultati delle analisi reologiche sul 50 Mask Copo. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

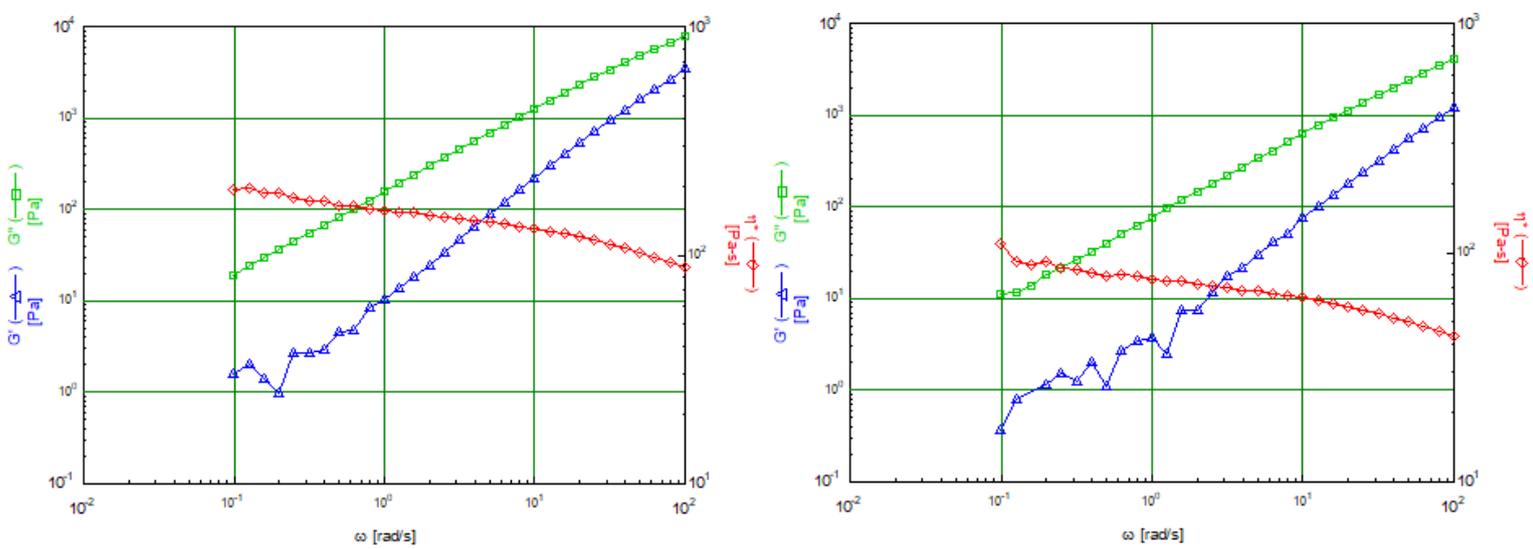


Figura 4.32: Risultati delle analisi reologiche sul 25 Mask Copo. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

I blend presentano caratteristiche intermedie rispetto ai due materiali che li costituiscono. Essi esibiscono un comportamento di shear thinning, tuttavia lo yield stress è assente, inoltre la viscosità aumenta quando si hanno percentuali maggiori di PP Copo. La tabella 4.12 mostra i parametri del modello di Carreau modificato per le prove a 230°C, la tabella 4.13 mostra invece quelli relativi a 260°C.

Tabella 4.12: Parametri del modello di Carreau modificato per i blend Mask/PP Copo, a 230°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
75 Mask Copo	51,5692	0,10514	0,83688	-0,2533
50 Mask Copo	78,0966	0,11702	0,80130	1,31581
25 Mask Copo	158,620	0,16479	0,79954	4,56659

Tabella 4.13: Parametri del modello di Carreau modificato per i blend Mask/PP Copo, a 260°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
75 Mask Copo	36,5042	0,05230	0,77836	0,18014
50 Mask Copo	62,0113	0,06317	0,78854	-0,6159
25 Mask Copo	75,5677	0,14396	0,79838	2,74425

Anche in questo caso i σ_0 negativi devono considerarsi pari a zero.

Formulazioni con PP Talco

Nelle figure 4.33, 4.34 e 4.35 sono riportate le curve reologiche dei blend Mask/PP Talco.

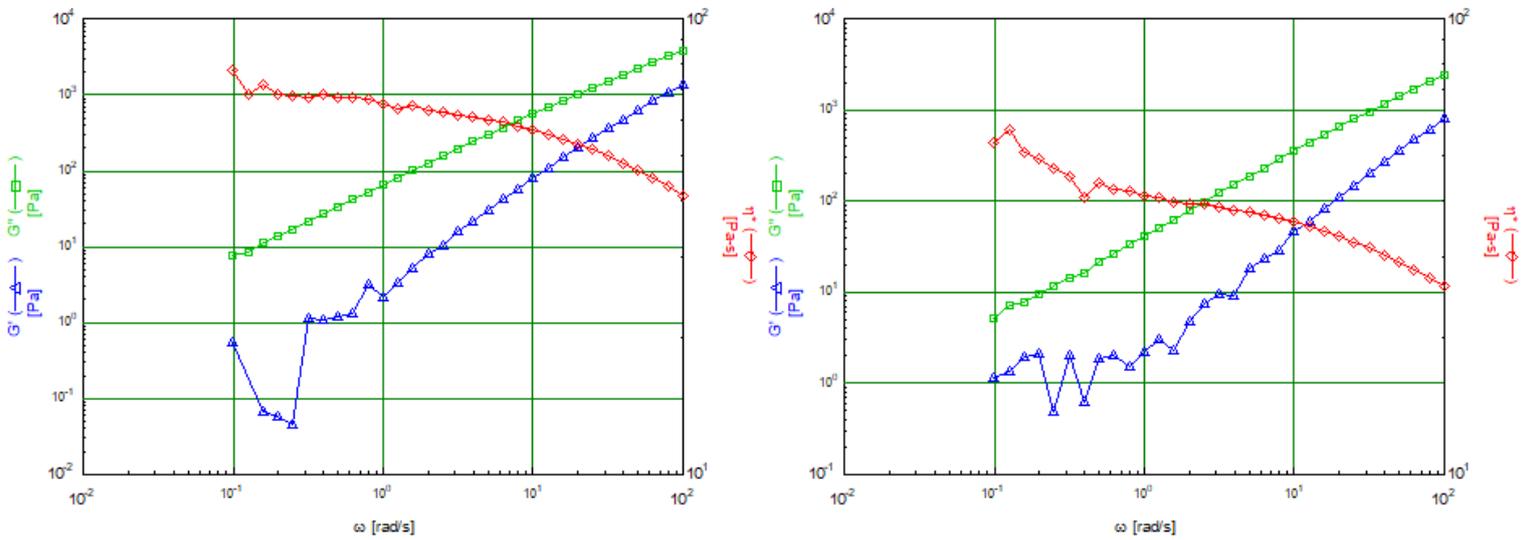


Figura 4.33: Risultati delle analisi reologiche sul 75 Mask Talco. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

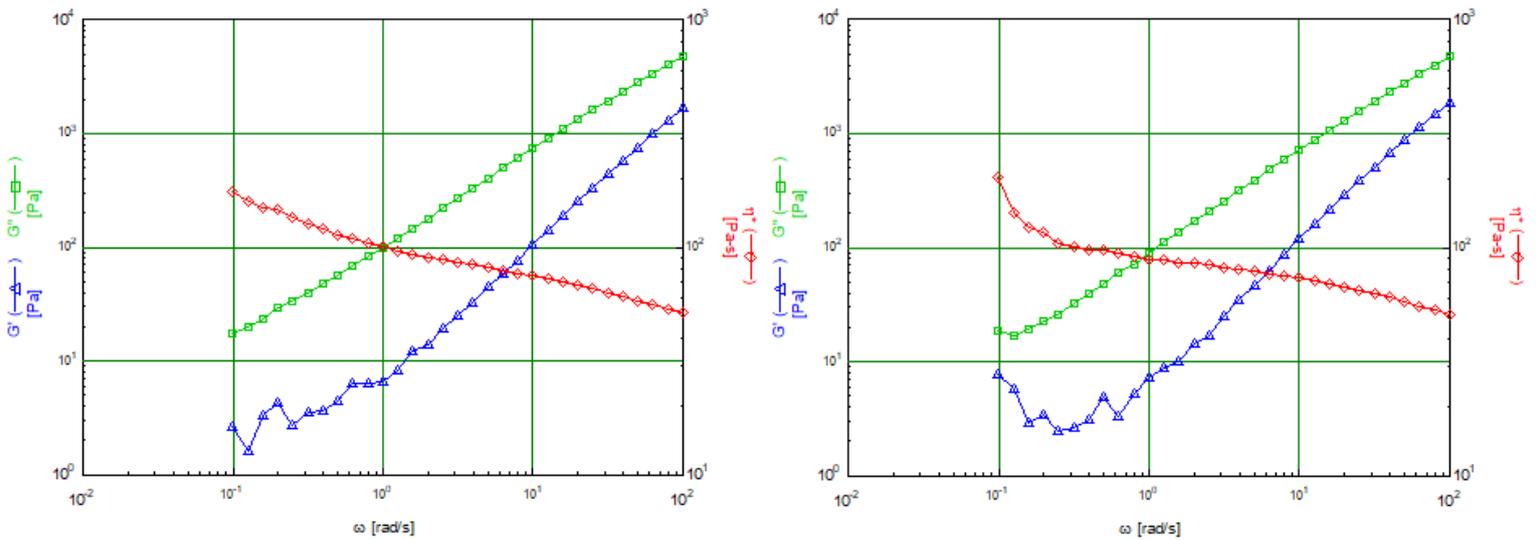


Figura 4.34: Risultati delle analisi reologiche sul 50 Mask Talco. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

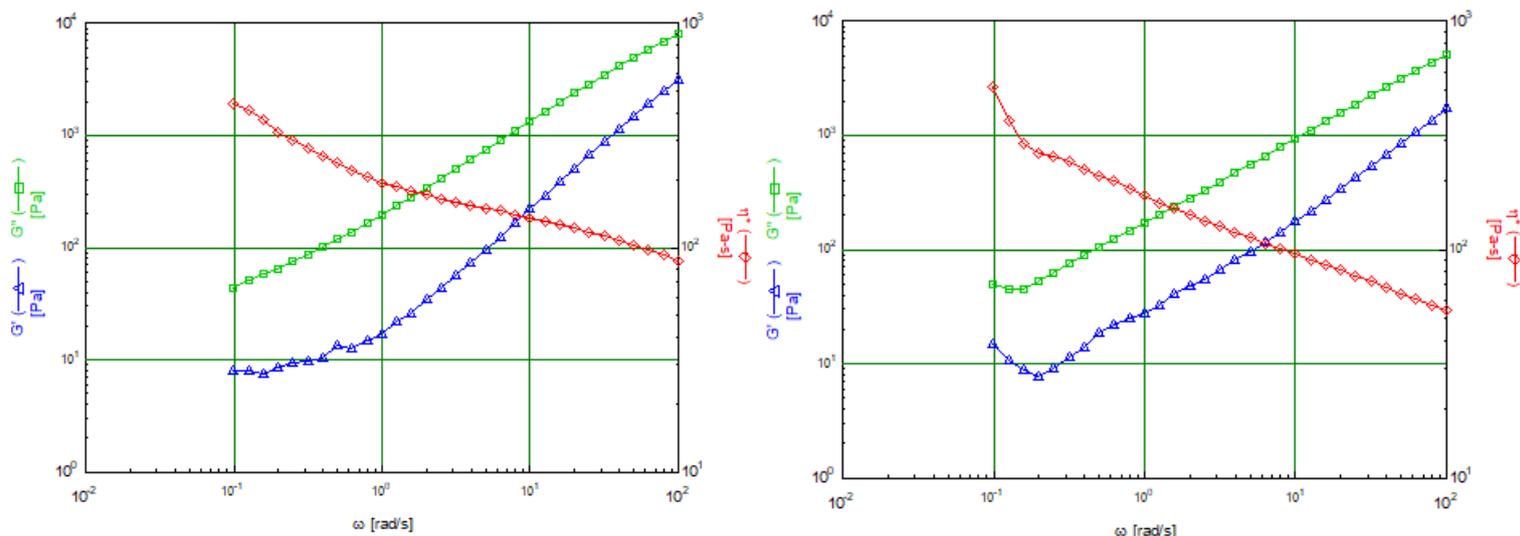


Figura 4.35: Risultati delle analisi reologiche sul 25 Mask Talco. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

Come nel caso precedente, i blend manifestano caratteristiche intermedie rispetto ai due materiali che li costituiscono. È presente il comportamento di shear thinning ed il fenomeno di yield stress diventa sempre più accentuato all'aumentare della percentuale di PP Talco contenuta nel materiale. Le tabelle 4.14 e 4.15 mostrano i parametri del modello di Carreau modificato relativi a 230°C e 260°C.

Tabella 4.14: Parametri del modello di Carreau modificato per i blend Mask/PP Talco, a 230°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
75 Mask Talco	65,0876	0,09637	0,80766	0,9161
50 Mask Talco	106,566	1,25245	0,85454	7,40650
25 Mask Talco	186,117	0,61394	0,82504	28,2091

Tabella 4.15: Parametri del modello di Carreau modificato per i blend Mask/PP Talco, a 260°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
75 Mask Talco	39,6804	0,06935	0,79510	1,71893
50 Mask Talco	81,1996	0,04780	0,72602	7,97618
25 Mask Talco	169,530	0,98685	0,75050	25,6745

I valori di σ_0 crescono all'aumentare della percentuale di talco nel blend, ciò indica un fenomeno di yield strength più marcato e quindi proprietà più adatte alla stampa 3D.

Formulazioni con polvere di talco e PP Copo

Nelle figure 4.36 e 4.37 sono riportate le curve reologiche dei blend realizzati con polvere di talco e PP Copo.

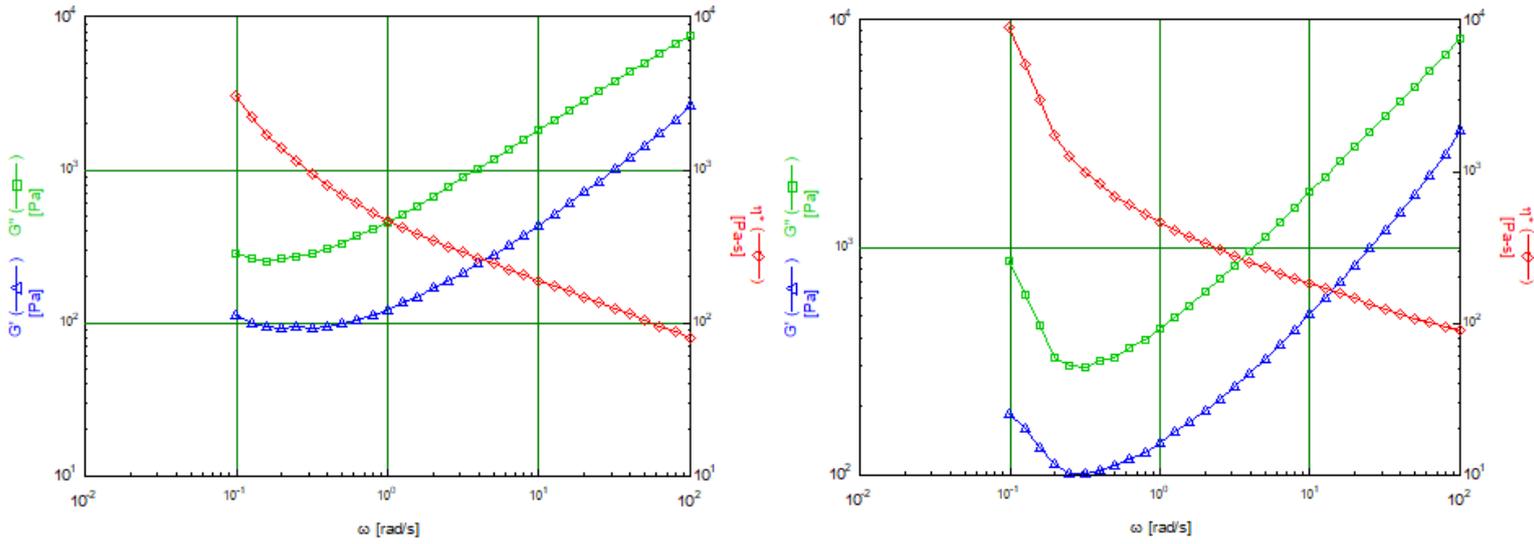


Figura 4.36: Risultati delle analisi reologiche sul 30 Talco 35 Mask. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

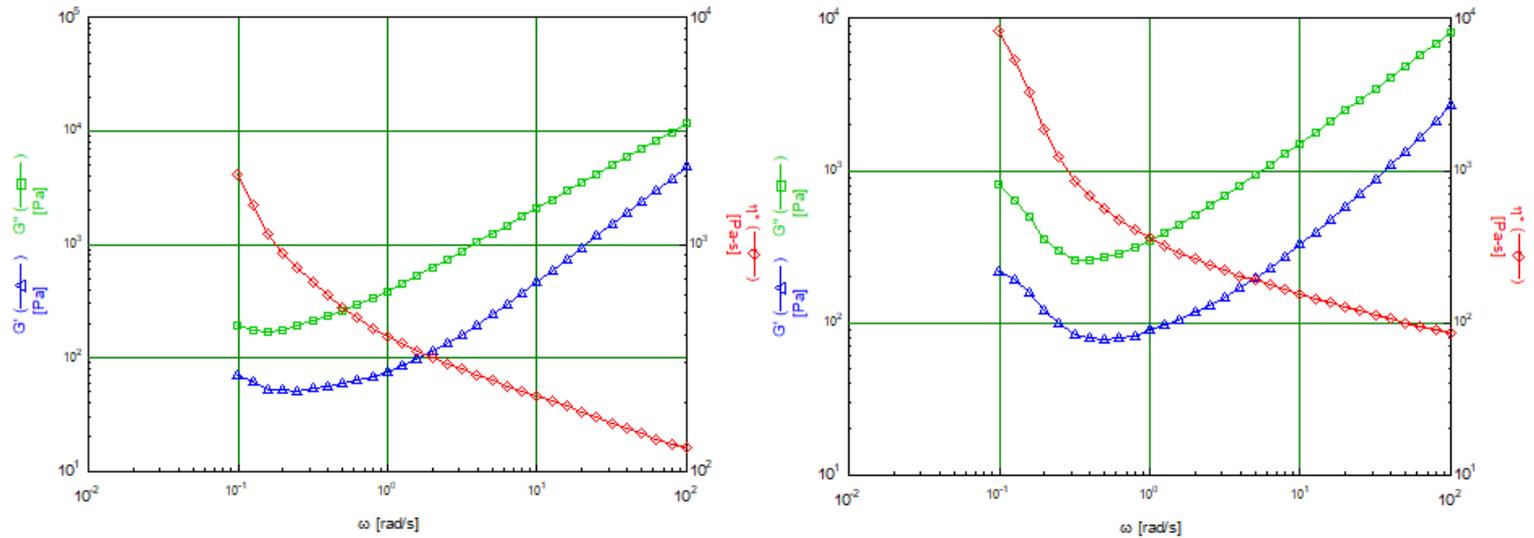


Figura 4.37: Risultati delle analisi reologiche sul 30 Talco 50 Mask. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

Aumentando la percentuale di talco si accentua il fenomeno di yield stress dei materiali, inoltre resta presente il comportamento di shear thinning. La tabella 4.16 mostra i parametri del modello di Carreau modificato a 230°C, la tabella 4.17 mostra invece quelli relativi a 260°C.

Tabella 4.16: Parametri del modello di Carreau modificato per i blend Mask/polvere di talco/PP Copo, a 230°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
30 Talco 35 Mask	247,775	0,16861	0,59404	236,039
30 Talco 50 Mask	254,647	0,14179	0,72839	144,666

Tabella 4.17: Parametri del modello di Carreau modificato per i blend Mask/polvere di talco/PP Copo, a 260°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
30 Talco 35 Mask	172.635	0,04556	0,57148	311.931
30 Talco 50 Mask	127,240	0,00850	0,24652	270,151

Gli alti valori di σ_0 sottolineano il forte fenomeno di yield strength che contraddistingue questi due materiali. Entrambi contengono il 30% di talco, nonostante ciò 30 Talco 35 Mask presenta σ_0 più elevati: la differenza è probabilmente dovuta alla diversa percentuale di mascherine. Si deduce quindi che un contenuto maggiore di mascherine tende a ridurre il fenomeno dello yield stress.

Selezione delle formulazioni da stampare

Dai dati precedenti risulta evidente che i materiali prodotti privi di filler inorganico non siano adatti alla stampa FDM, poiché essi non presentano il fenomeno di yield strength e, pertanto, non acquistano repentinamente viscosità per valori bassi della frequenza di sollecitazione ω .

Fra tutti i materiali analizzati, solamente quattro manifestano evidenti fenomeni di shear thinning e di yield strength e, quindi, sono potenzialmente stampabili in 3D:

- PP Talco.
- 25 Mask Talco.
- 30 Talco 35 Mask.
- 30 Talco 50 Mask.

La figura 4.38 mostra nel medesimo grafico le curve reologiche a 230°C di questi quattro materiali, la figura 4.39 mostra invece i risultati a 260°C. Le curve fucsia sono relative al PP Talco, quelle blu al 25 Mask Talco, quelle verdi al 30 Talco 35 Mask e quelle rosse al 30 Talco 50 Mask.

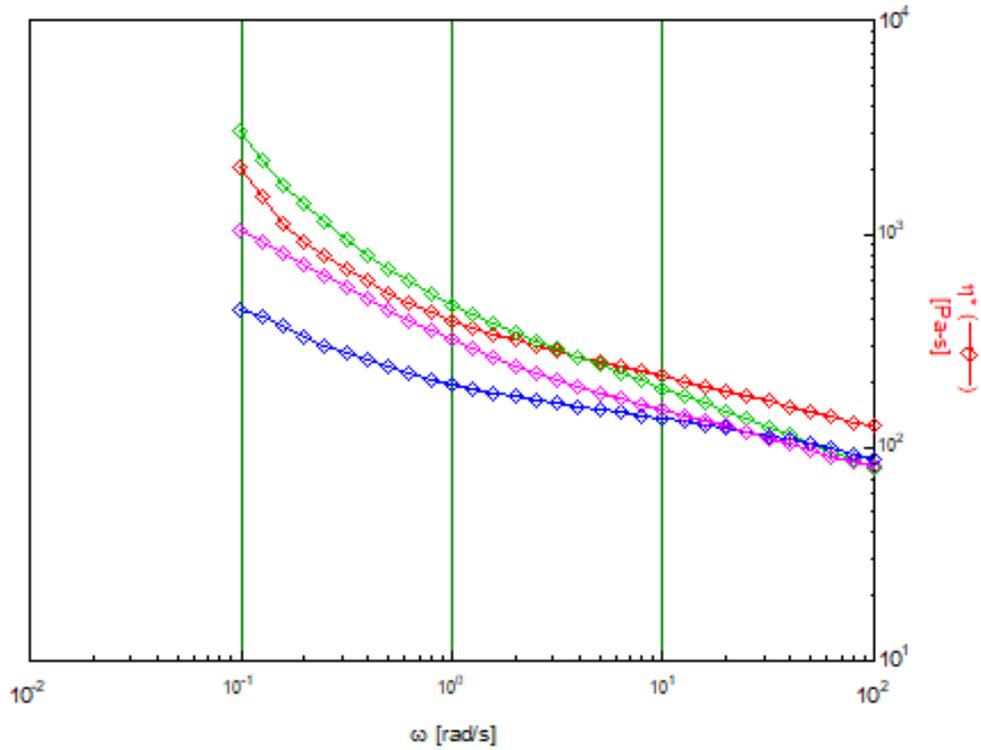


Figura 4.38: Curve reologiche dei quattro materiali a 230°C a confronto. In fucsia il PP Talco, in blu il 25 Mask Talco, in verde il 30 Talco 35 Mask, in rosso il 30 Talco 50 Mask.

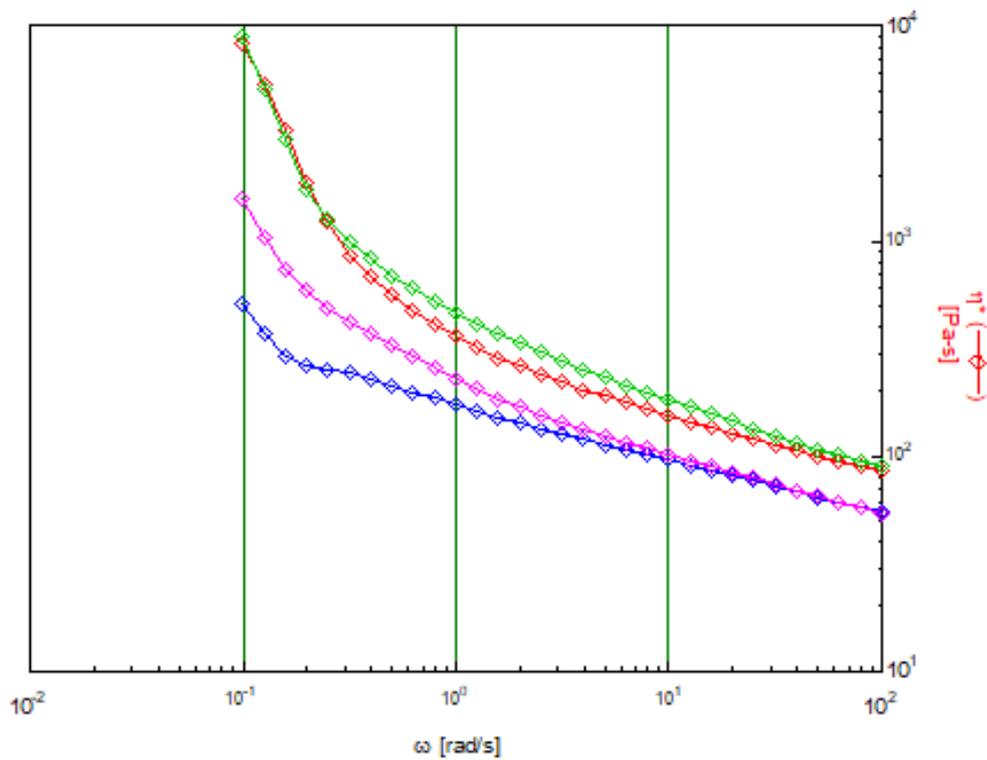


Figura 4.39: Curve reologiche dei quattro materiali a 260°C a confronto. In fucsia il PP Talco, in blu il 25 Mask Talco, in verde il 30 Talco 35 Mask, in rosso il 30 Talco 50 Mask.

Il PP Talco, seppur adatto alla stampa 3D, non contiene mascherine riciclate e quindi è stato scartato.

Il 25 Mask Talco soddisferebbe tutti i requisiti, tuttavia le sue proprietà reologiche appaiono inferiori a quelle degli altri due materiali. Inoltre, la percentuale di mascherine contenuta in questo blend (25%) è più bassa rispetto a quelle dei materiali concorrenti (35% e 50%).

30 Talco 35 Mask e 30 Talco 50 Mask presentano curve reologiche molto simili, specialmente a 260 °C. Essi soddisfano tutti i criteri imposti e, pertanto, sono stati selezionati per le successive prove di stampabilità in 3D.

4.3. Stampabilità tramite FDM

La verifica della stampabilità tramite FDM è stata portata a termine in tre step differenti: pellettizzazione, filatura e stampa 3D. Questi processi sono stati ottimizzati per quanto possibile durante il loro svolgimento, rispettivamente per garantire una pellettizzazione più rapida ed efficiente, per ottenere un filo con le caratteristiche desiderate e per stampare oggetti con dimensioni precise e privi di difetti. Di seguito sono discusse le scelte che hanno portato alla modifica dei parametri di processo nei diversi casi.

4.3.1. Pellettizzazione

Prima della pellettizzazione vera e propria, le portate dei due dosatori, di pellet e di polvere, sono state regolate in base alle percentuali previste dalle due formulazioni. Il Mask ed il PP Copo sono stati caricati insieme nella tramoggia del dosatore di pellet, in rapporto 1:1 nel caso del 30 Talco 35 Mask e in rapporto 5:2 nel caso del 30 Talco 50 Mask.

30 Talco 35 Mask

Il 30 Talco 35 Mask è stato prodotto per primo. Per poter ottenere la maggior quantità di materiale nel minor tempo possibile è necessario aumentare la velocità di rotazione delle viti dell'estrusore e le portate dei due dosatori. Tuttavia, rpm troppo alti causano un attorcigliamento del fuso in uscita, rendendo più difficile la creazione di un filo stabile da alimentare alla taglierina. Parallelamente, portate più alte di materiale polimerico e soprattutto di talco, comportano un aumento di pressione alla testa dell'estrusore, che può danneggiare lo strumento. Inoltre, la velocità di stiro della taglierina va modulata in base alla velocità d'uscita del materiale al fine di ottenere un filo dritto ed un raffreddamento adeguato all'interno della vasca. È stato quindi trovato un compromesso fra velocità ed efficienza utilizzando i parametri elencati nella tabella 4.18.

Tabella 4.18: Parametri ottimizzati per la pellettizzazione del 30 Talco 35 Mask.

Parametro	Valore
Profilo di temperatura	190°C in tutte le zone
Velocità di rotazione delle viti	200 rpm
Velocità del dosatore di pellet	130 rpm
Portata del dosatore di pellet	249 g/h
Velocità del dosatore di polvere	300 rpm
Portata del dosatore di polvere	108 g/h
Portata totale	357 g/h
Velocità della taglierina	7

La portata di polvere impostata alla fine è risultata maggiore di quanto ci si aspettasse, poiché l'aumento di pressione alla testa d'estrusione causato dal talco è stato compensato dalle mascherine fuse, le quali esercitano una pressione pressoché nulla. Utilizzando i parametri ottimizzati, il materiale esercita una pressione in testa pari a 6 bar, con una percentuale di momento torcente delle viti pari al 18%.

Il pellet ottenuto ammonta a circa 250 g, a fronte dei 300 g previsti. La figura 4.40 mostra del pellet di 30 Talco 35 Mask.



Figura 4.40: Pellet di 30 Talco 35 Mask.

30 Talco 50 Mask

Il processo di pellettizzazione di 30 Talco 50 Mask è stato più complicato rispetto a quello del 30 Talco 35 Mask, poiché la più elevata percentuale di mascherine causa un maggiore attorcigliamento del fuso all'uscita. Inoltre, il materiale è meno viscoso, per cui la sezione del filo diminuisce notevolmente quando esso viene stirato dai rulli della taglierina. Per far fronte ai suddetti problemi, si è deciso di ridurre la velocità di rotazione delle viti, la temperatura dell'estrusore, le portate e la velocità della taglierina. I parametri ottimizzati sono riportati nella tabella 4.19.

Tabella 4.19: Parametri ottimizzati per la pellettizzazione del 30 Talco 50 Mask.

Parametro	Valore
Profilo di temperatura	180°C in tutte le zone
Velocità di rotazione delle viti	100 rpm
Velocità del dosatore di pellet	60 rpm
Portata del dosatore di pellet	120 g/h
Velocità del dosatore di polvere	150 rpm
Portata del dosatore di polvere	54 g/h
Portata totale	174 g/h
Velocità della taglierina	5

In questo caso la velocità è stata sacrificata per poter ottenere un processo efficiente, in particolare la portata è ora dimezzata rispetto alla pellettizzazione del 30 Talco 35 Mask. Con i parametri ottimizzati, la pressione in testa all'estrusore è di circa 1 bar e la percentuale di momento torcente delle viti è 14%.

Sono stati prodotti circa 200 g a fronte dei 300 g previsti. I pellet ottenuti presentano una sezione minore ed un colore blu più acceso rispetto ai precedenti, essi sono mostrati nella figura 4.41.



Figura 4.41: Pellet di 30 Talco 50 Mask.

4.3.2. Filatura

La qualità del filo influenza particolarmente la buona riuscita della stampa FDM, pertanto si desidera che esso presenti per quanto possibile le seguenti caratteristiche, considerate ottimali:

- Diametro costante, pari a 1,75 mm.
- Sezione circolare.
- Superficie liscia.
- Filo rettilineo, non ondulato.

Non essendo a conoscenza dei parametri di processo che consentono di raggiungere i risultati voluti, inizialmente sono stati analizzati i dati degli studi [4] e [5]. Durante i due studi è stato impiegato un componente cavo in plastica che devia il flusso d'aria delle ventole refrigeranti, distribuendolo lungo il perimetro del filo. Tale componente, che circonda il filo all'uscita dall'estrusore, ne favorisce un raffreddamento uniforme e, di conseguenza, aiuta ad ottenere una sezione circolare e non ovale.

30 Talco 35 Mask

Prima prova

Il primo profilo di temperatura adottato si colloca all'incirca a metà fra quelli dei due studi citati. Il componente in plastica è stato impiegato per uniformare il flusso d'aria delle ventole refrigeranti. I parametri di questa prova sono riportati nella tabella 4.20.

Tabella 4.20: Parametri della prima prova di filatura del 30 Talco 35 Mask.

T4 (bocca)	T3	T2	T1 (testa)	Velocità della vite	Percentuale ventole
205 °C	200 °C	200 °C	195 °C	5,0 rpm	40%

Il filo che fuoriesce è troppo sottile e, sebbene i rulli trainanti siano regolati automaticamente, non è possibile raggiungere il valore di diametro desiderato (1,75 mm), poiché essi lavorano già alla minima velocità possibile. Tuttavia, la sezione del filo è generalmente circolare e la superficie appare sufficientemente liscia.

Seconda prova

Per favorire la fuoriuscita del materiale, e quindi ottenere un filo con un diametro maggiore, la temperatura in testa è stata aumentata, così come la velocità della vite, i nuovi parametri sono riportati nella tabella 4.21.

Tabella 4.21: Parametri della seconda prova di filatura del 30 Talco 35 Mask.

T4 (bocca)	T3	T2	T1 (testa)	Velocità della vite	Percentuale ventole
205 °C	200 °C	200 °C	200 °C	5,5 rpm	40%

Il filo in uscita cambia periodicamente il suo diametro ed i rulli trainanti non riescono a regolarsi istantaneamente al fine di stabilizzarlo. Spesso il materiale si attorciglia, andando a sbattere con il componente in plastica che lo circonda: quando ciò accade è necessario interrompere temporaneamente la filatura. Nonostante ciò, alcuni tratti del filo presentano caratteristiche simili a quelle ottimali.

Terza prova

Al fine di ridurre i fenomeni di attorcigliamento del materiale, la velocità della vite è stata ridotta. La temperatura in alcune zone dell'estrusore è stata ulteriormente aumentata per favorire la fusione del pellet, i nuovi parametri sono mostrati nella tabella 4.22.

Tabella 4.22: Parametri della terza prova di filatura del 30 Talco 35 Mask.

T4 (bocca)	T3	T2	T1 (testa)	Velocità della vite	Percentuale ventole
210 °C	205 °C	205 °C	200 °C	4,3 rpm	40%

Il materiale semifuso si attorciglia di meno rispetto alla precedente prova, tuttavia persistono i problemi di variazione del diametro e di impatto contro il componente in plastica.

Quarta prova

Per risolvere i problemi discussi precedentemente, si è deciso di ridurre ulteriormente la velocità della vite e di rimuovere il componente di plastica. Inoltre, la percentuale di funzionamento delle ventole è stata ridotta al fine di evitare un raffreddamento troppo brusco, il quale potrebbe comportare una sezione ovale del filo. I parametri della quarta ed ultima prova sul 30 Talco 35 Mask sono riportati nella tabella 4.23.

Tabella 4.23: Parametri della quarta prova di filatura del 30 Talco 35 Mask.

T4 (bocca)	T3	T2	T1 (testa)	Velocità della vite	Percentuale ventole
210 °C	205 °C	205 °C	200 °C	3,8 rpm	25%

Il filo ottenuto (figura 4.42) presenta una superficie liscia al tatto ed una sezione generalmente circolare, tuttavia non ha un diametro costante: esso varia fra 1,3 mm e 2,0 mm. Durante le fasi

finali del processo, quando l'estrusore lavora con la bocca parzialmente vuota, si nota che la variazione di diametro è molto ridotta. Per le successive operazioni di stampa 3D sono stati selezionati dei tratti di questo filamento.

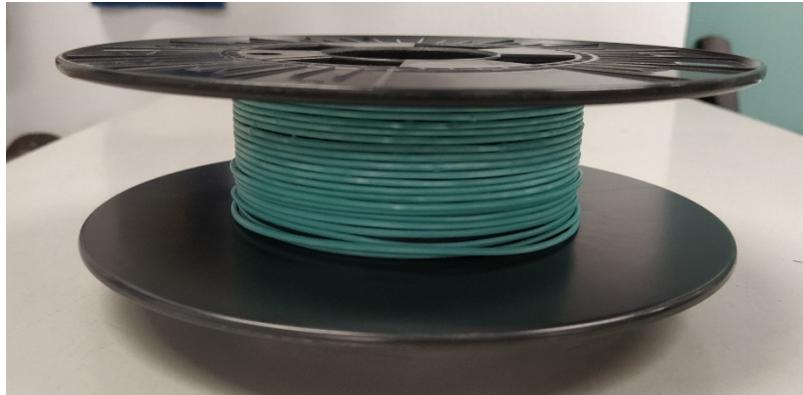


Figura 4.42: Filo di 30 Talco 35 Mask realizzato con i parametri della quarta prova.

Un pezzo di questo filo è stato osservato al SEM sia sulla superficie che in sezione. Le immagini in modalità SE della superficie laterale (figura 4.43) hanno rivelato la presenza di rugosità fortemente orientate in direzione verticale.

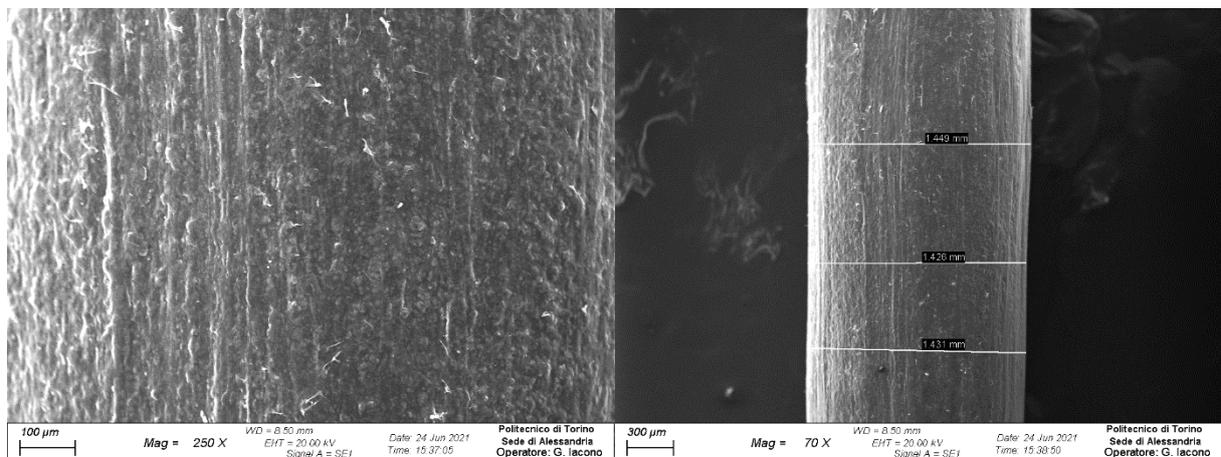


Figura 4.43: Superficie laterale del filo di 30 Talco 35 Mask vista al SEM: a sinistra ingrandimento a 250x, a destra a 70x.

Le immagini della sezione, in modalità BSE (figura 4.44), mettono in risalto le lamelle di talco, colorate in bianco: esse appaiono ben disperse e distribuite, con una debole orientazione in direzione tangenziale alla circonferenza. Alcune lamelle sono state misurate, concludendo che il singolo filler misura circa 10 μm in lunghezza e circa 1 μm in spessore, con un rapporto di forma approssimativamente pari a dieci.

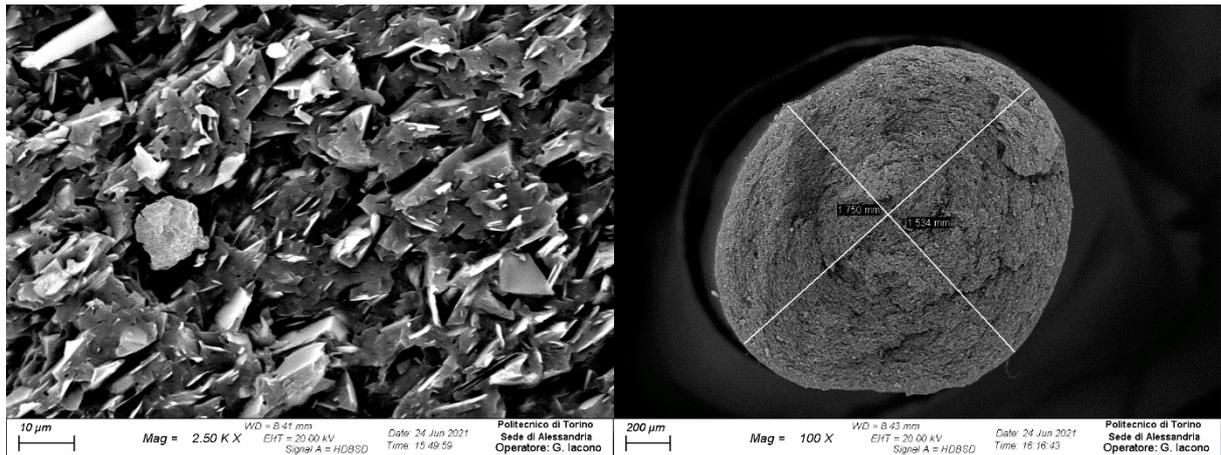


Figura 4.44: Sezione del filo di 30 Talco 35 Mask vista al SEM: a sinistra ingrandimento a 2500x, a destra a 100x.

30 Talco 50 Mask

Prima prova

Le operazioni di filatura del 30 Talco 50 Mask sono state condotte con la bocca dell'estrusore parzialmente vuota, al fine di ridurre le variazioni di diametro. Inizialmente si sono impostati i medesimi parametri della quarta prova del 30 Talco 35 Mask, tuttavia il materiale è ancora meno viscoso del precedente, per cui il filamento non riesce a raggiungere 1,75 mm diametro, sebbene i rulli lavorino alla velocità minima. Nonostante ciò, il diametro è molto più stabile.

Seconda prova

Per ottenere un filo dal diametro maggiore, si è deciso di aumentare la velocità di rotazione della vite. I parametri della seconda prova sono mostrati nella tabella 4.24.

Tabella 4.24: Parametri della seconda prova di filatura del 30 Talco 50 Mask.

T4 (bocca)	T3	T2	T1 (testa)	Velocità della vite	Percentuale ventole
210 °C	205 °C	205 °C	200 °C	5,0 rpm	25%

Nonostante si ottengano diametri maggiori, si ripresenta il problema di attorcigliamento del filo, che pregiudica la buona riuscita del processo.

Terza prova

La velocità della vite è stata ridotta leggermente per evitare che il filo in uscita si attorcigli. I nuovi parametri sono riportati nella tabella 4.25.

Tabella 4.25: Parametri della terza prova di filatura del 30 Talco 50 Mask.

T4 (bocca)	T3	T2	T1 (testa)	Velocità della vite	Percentuale ventole
210 °C	205 °C	205 °C	200 °C	4,7 rpm	25%

Il materiale semifuso non si attorciglia e si riesce ad ottenere un diametro pressoché costante, che oscilla fra 1,35 mm e 1,45 mm. Sebbene il diametro sia minore rispetto a quello ottimale, questo filo (figura 4.45) è stato utilizzato per le successive operazioni di stampa 3D.



Figura 4.45: Filo di 30 Talco 50 Mask realizzato con i parametri della terza prova.

Anche questo filo è stato osservato al SEM, sia sulla superficie che in sezione. Nella figura 4.46 sono riportate le immagini in modalità SE della superficie laterale. La superficie presenta nuovamente rugosità, ma si ha una più scarsa orientazione verticale rispetto al filo di 30 Talco 35 Mask.

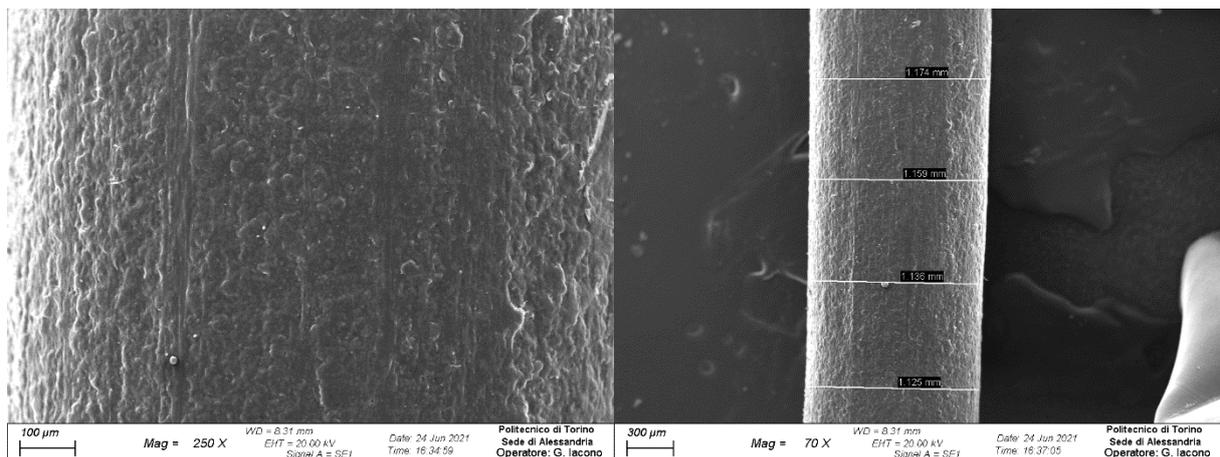


Figura 4.46: Superficie laterale del filo di 30 Talco 50 Mask vista al SEM: a sinistra ingrandimento a 250x, a destra a 70x.

La sezione, visualizzata in modalità BSE (figura 4.47), è in realtà di forma ovale, con entrambi i diametri minori di 1,75 mm. Anche in questo caso si ha una buona dispersione e distribuzione delle lamelle, con una più debole orientazione in direzione tangenziale.

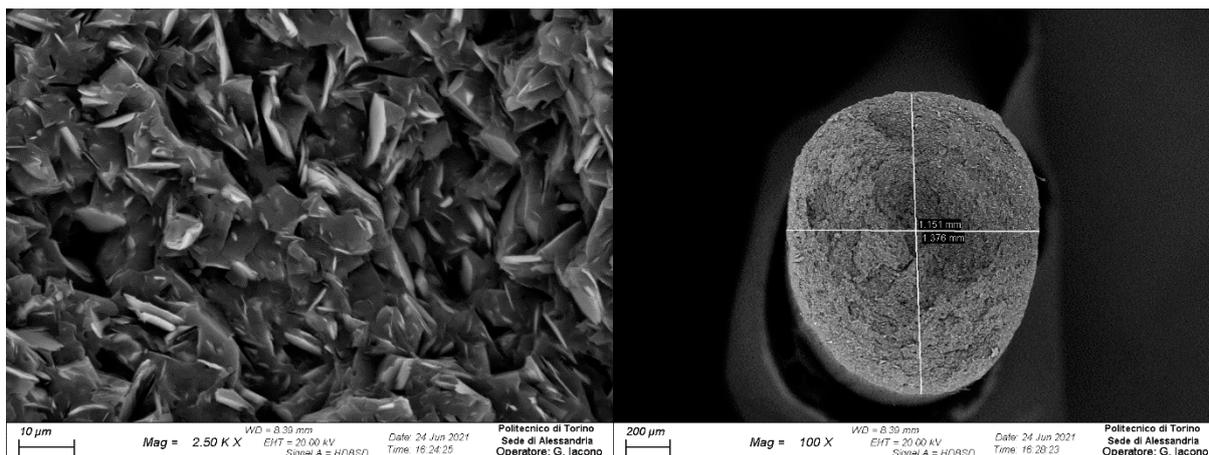


Figura 4.47: Sezione del filo di 30 Talco 50 Mask vista al SEM: a sinistra ingrandimento a 2500x, a destra a 100x.

4.3.3. Stampa 3D FDM

L'oggetto stampato in 3D dovrebbe somigliare il più possibile a quello virtuale contenuto all'interno del file .gcode, tuttavia non è facile che il pezzo presenti la forma e le dimensioni desiderate. Infatti, il materiale che solidifica va incontro a ritiro e cristallizzazione, i quali possono comportare distorsioni ed imbarcamento. Inoltre, il filamento che viene depositato può non aderire perfettamente con i tratti adiacenti, superiori o inferiori, dando luogo a porosità o imprecisioni nella forma finale dell'oggetto.

I parametri di stampa vanno ottimizzati al fine di evitare, per quanto possibile, l'insorgenza dei problemi descritti. Per fare ciò, come già fatto per la filatura, sono stati inizialmente analizzati i dati degli studi [4] e [5] e si è quindi proceduto a variare i parametri in base ai risultati delle stampe.

Tutti i pezzi stampati prevedono un raft, ovvero un tappetino di materiale depositato sotto l'oggetto che viene rimosso al termine del processo. Questo componente è costituito da due parti: quella inferiore è più spessa e aderisce al piano di stampa, quella superiore è più sottile e costituisce un reticolo sul quale viene stampato il pezzo

Principalmente, sono stati stampati dei provini ad osso di cane per la prova di trazione (figura 4.48) e su questi sono state condotte le varie prove di ottimizzazione. Inoltre, è stato anche realizzato un portachiavi a forma di spada costituito da 30 Talco 35 Mask. La particolare forma del suddetto oggetto ha consentito di analizzare più nel dettaglio il comportamento del materiale durante la stampa.

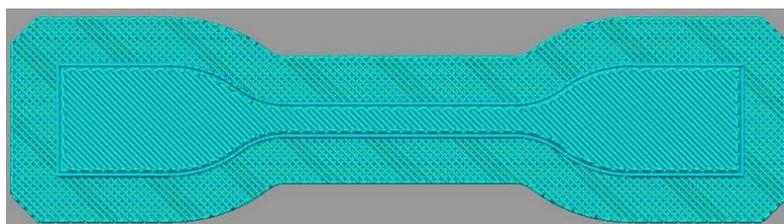


Figura 4.48: Anteprima di stampa del provino ad osso di cane, si noti il raft sottostante al pezzo.

30 Talco 35 Mask

Prima prova

La prima prova è stata condotta con parametri molto simili a quelli dello studio [5], variando la temperatura del letto di stampa e diminuendo il numero di contorni ed il numero di strati superiori e inferiori del raft da due a uno. Nella tabella 4.26 sono elencati i principali parametri adottati.

Tabella 4.26: Principali parametri di stampa della prima prova.

Parametro	Valore
Temperatura dell'estrusore	260 °C (raft), 245°C (oggetto)
Temperatura del piatto di stampa	65°C
Diametro dell'ugello	0,4 mm
Pattern di deposizione	±45°
Velocità di deposizione	30 mm/s
Riempimento del pezzo	100%
Spessore dello strato di stampa	0,2 mm
Percentuale d'uso delle ventole	100%

Il pezzo stampato si è imbarcato durante la prova, staccandosi dal raft, pertanto le operazioni di stampa sono state interrotte. Un ulteriore difetto è localizzato nei primi strati di stampa, i quali solidificano sotto forma ondulata, tuttavia tale difetto va attenuandosi fino a scomparire negli strati successivi. Il provino incompleto è mostrato nella figura 4.49.



Figura 4.49: Provino incompleto realizzato con i parametri della prima prova, si noti l'imbarco.

Seconda prova

Il fenomeno dell'imbarco è dovuto alla differente velocità di raffreddamento fra la superficie, la quale raffredda più velocemente e l'interno del pezzo, che raffredda più lentamente. Si è dunque pensato di ridurre la percentuale di funzionamento delle ventole dal 100% al 50%, al fine di ottenere un raffreddamento della parte esterna più graduale.

Inoltre, visto che il fenomeno degli strati ondulati si presenta solo in prossimità del raft, si è scelto di ridurre la differenza di temperatura fra questo e l'oggetto vero e proprio, impostando una temperatura di 250°C per il primo e di 240°C per il secondo.

Con tali parametri, la stampa è stata portata a termine con successo evitando l'imbarcamento (figura 4.50), tuttavia persiste l'ondulazione degli strati prossimi al raft. Inoltre, quest'ultimo si separa con difficoltà dal pezzo stampato: ciò, in sinergia con l'andamento ondulatorio dei primi strati, causa lo strappo di alcuni tratti di filamento appartenenti all'oggetto finale.



Figura 4.50: Retro del provino stampato con i parametri della seconda prova, si notino i tratti mancanti strappati dal raft.

Terza prova

Nel tentativo di ridurre l'adesione fra raft e provino ad osso di cane, sono stati modificati alcuni parametri: *Raft offset from part*, ovvero il parametro che regola la distanza fra il raft e l'oggetto, è stato aumentato da 1,25 mm a 1,50 mm e *Separation distance*, ovvero la distanza fra il raft superiore e quello inferiore, è stata portata da 0,15 mm a 0,20 mm.

Queste modifiche non hanno comportato sensibili cambiamenti del pezzo stampato, si ripresenta quindi lo strappo di alcuni tratti di materiale.

Quarta prova

Al fine di contrastare l'andamento ondulatorio dei primi strati, la velocità di stampa è stata ridotta. Per favorire il distacco, la temperatura di deposizione del raft è stata diminuita, invece il numero di strati superiori del raft è stato aumentato da uno a due. La tabella 4.27 mostra i principali parametri adottati durante la quarta ed ultima prova con il 30 Talco 50 Mask.

Tabella 4.27: Principali parametri di stampa della quarta prova.

Parametro	Valore
Temperatura dell'estrusore	245°C (raft e oggetto)
Temperatura del piatto di stampa	65°C
Diametro dell'ugello	0,4 mm
Pattern di deposizione	±45°
Velocità di deposizione	20 mm/s
Riempimento del pezzo	100%
Spessore dello strato di stampa	0,2 mm
Percentuale d'uso delle ventole	50%

L'inserimento di un ulteriore strato del raft facilita il distacco, risolvendo il problema dello strappo dei filamenti. La figura 4.51 mostra uno dei provini ottenuti con i parametri della quarta prova.



Figura 4.51: Provino ad osso di cane costituito da 30 Talco 35 Mask, realizzato con i parametri della quarta prova.

Permane il problema relativo all'ondulazione dei primi strati del pezzo finale, tuttavia la qualità dell'oggetto stampato è soddisfacente, per cui questi parametri sono stati utilizzati per tutti i provini di 30 Talco 35 Mask da testare meccanicamente. La figura 4.52, ottenuta al microscopio ottico, mostra il pezzo nel dettaglio: si notino gli strati inferiori ondulati.

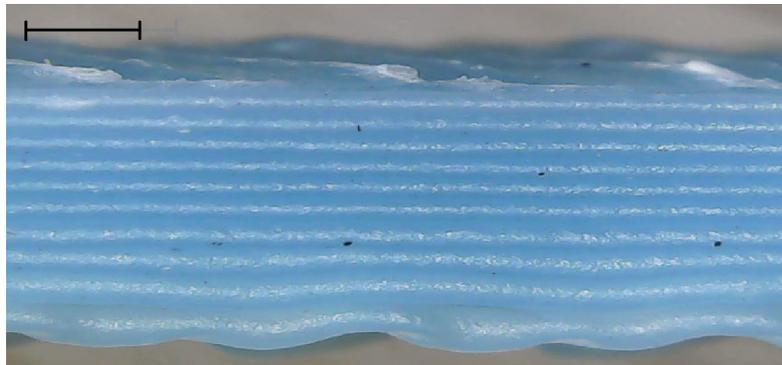


Figura 4.52: Provino di 30 Talco 35 Mask al microscopio ottico, si notino gli strati inferiori ondulati. Il marker misura 1 mm.

P-Lene T 15

I provini in P-Lene T 15 sono stati realizzati principalmente per poterne confrontare le proprietà meccaniche con quelle dei due materiali contenenti mascherine. Quindi, questi oggetti sono stati stampati con i medesimi parametri del 30 Talco 35 Mask, per poter avere un confronto più accurato.

Sebbene i provini presentino un certo imbarcamento, la qualità di stampa è buona. La figura 4.53 mostra uno di questi pezzi.



Figura 4.53: Provino ad osso di cane costituito da P-Lene T 15.

A differenza del 30 Talco 35 Mask, questo materiale non presenta strati ondulati. La figura 4.54 mostra il provino al microscopio ottico.

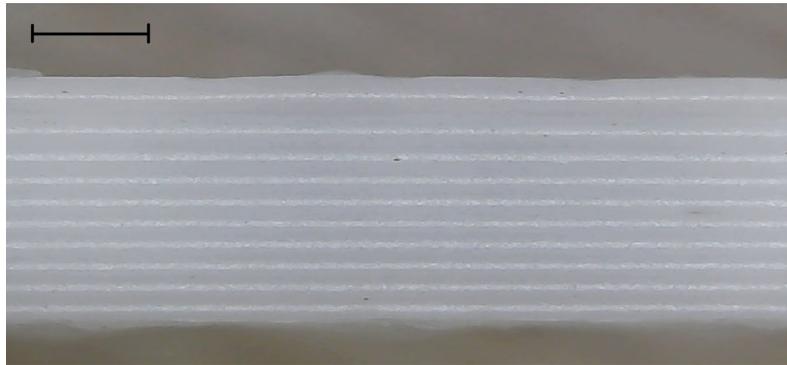


Figura 4.54: Provino di P-Lene T 15 al microscopio ottico. Il marker misura 1 mm.

30 Talco 50 Mask

La stampa dei provini ad osso di cane costituiti da 30 Talco 50 Mask è stata inizialmente condotta con i parametri della prova quattro del 30 Talco 35 Mask. L'oggetto così ottenuto presenta caratteristiche molto simili a quelle viste in precedenza, in particolare mostra un evidente ondulazione degli strati inferiori.

Al fine di ridurre questo fenomeno, il parametro *First layer height*, il quale regola l'altezza della parte inferiore del raft, è stato successivamente ridotto dal 200% al 100%. In tal modo, lo strato inferiore del raft si assottiglia e quindi il dislivello presente sotto il pezzo stampato si riduce. Tutti i provini per la prova di trazione di 30 Talco 50 Mask sono quindi stati stampati adottando questa modifica ai parametri precedentemente descritti.

Rispetto ai precedenti pezzi, questi tendono a aderire maggiormente al piano di stampa, anche a causa della riduzione dello spessore del raft. La figura 4.55 mostra uno dei provini costituiti da 30 Talco 50 Mask.



Figura 4.55: Provino ad osso di cane costituito da 30 Talco 50 Mask.

Nella figura 4.56 è invece riportata l'immagine al microscopio ottico del provino, si noti come gli strati inferiori sono nuovamente ondulati, sebbene in misura molto minore rispetto al provino di 30 Talco 35 Mask.

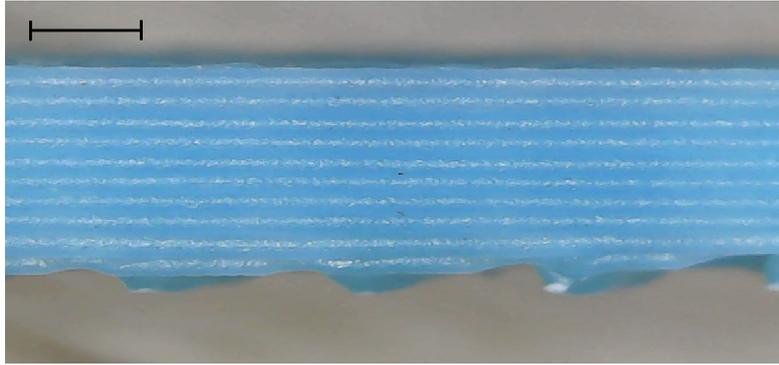


Figura 4.56: Provino di 30 Talco 50 Mask al microscopio ottico. Il marker misura 1 mm.

Portachiavi a forma di spada

Il portachiavi è stato realizzato con il filamento di 30 Talco 35 Mask, utilizzando i parametri della quarta prova. L'orientazione del disegno nel file .gcode è di per sé a 45° per cui, sebbene il pattern impostato sia $\pm 45^\circ$, il pattern reale risulta essere 0°-90°. La figura 4.57 mostra l'oggetto stampato sia frontalmente che dal retro.



Figura 4.57: Portachiavi a forma di spada costituito da 30 Talco 35 Mask. A sinistra il fronte, a destra il retro.

Il risultato della stampa è molto simile a quanto visto per i provini ad osso di cane, gli strati inferiori sono ancora ondulati. Nonostante ciò, la forma del portachiavi è molto fedele a quella prevista dal disegno virtuale: il foro passante è stato stampato correttamente ed i contorni seghettati sono precisi. Questi ultimi sono mostrati nella immagine al microscopio ottico riportata in figura 4.58.

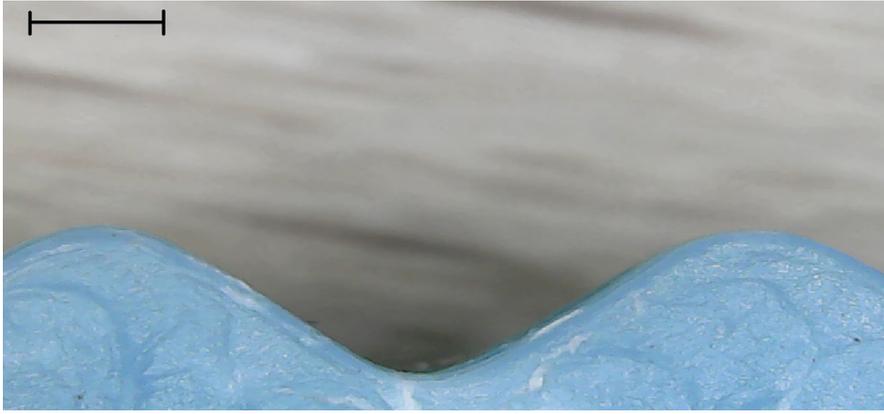


Figura 4.58: Contorno del portachiavi al microscopio ottico. Il marker misura 1 mm.

4.4. Caratterizzazione delle formulazioni finali

I campioni ottenuti dalle operazioni di pellettizzazione, filatura e stampa 3D sono stati caratterizzati tramite ulteriori analisi. Le TGA sono state condotte esclusivamente sui materiali pellettizzati, le prove reologiche, invece, sono state svolte su materiali derivanti dai tre processi. I provini ottenuti tramite stampa 3D sono stati testati meccanicamente e, così come i filamenti, sono stati osservati al microscopio elettronico a scansione.

4.4.1. Analisi termogravimetriche

Le analisi TGA sono servite al fine di determinare la percentuale reale di talco presente all'interno delle due formulazioni. La figura 4.59 mostra i risultati della prova svolta sul pellet di 30 Talco 35 Mask, la figura 4.60 riporta invece i risultati relativi al pellet di 30 Talco 50 Mask.

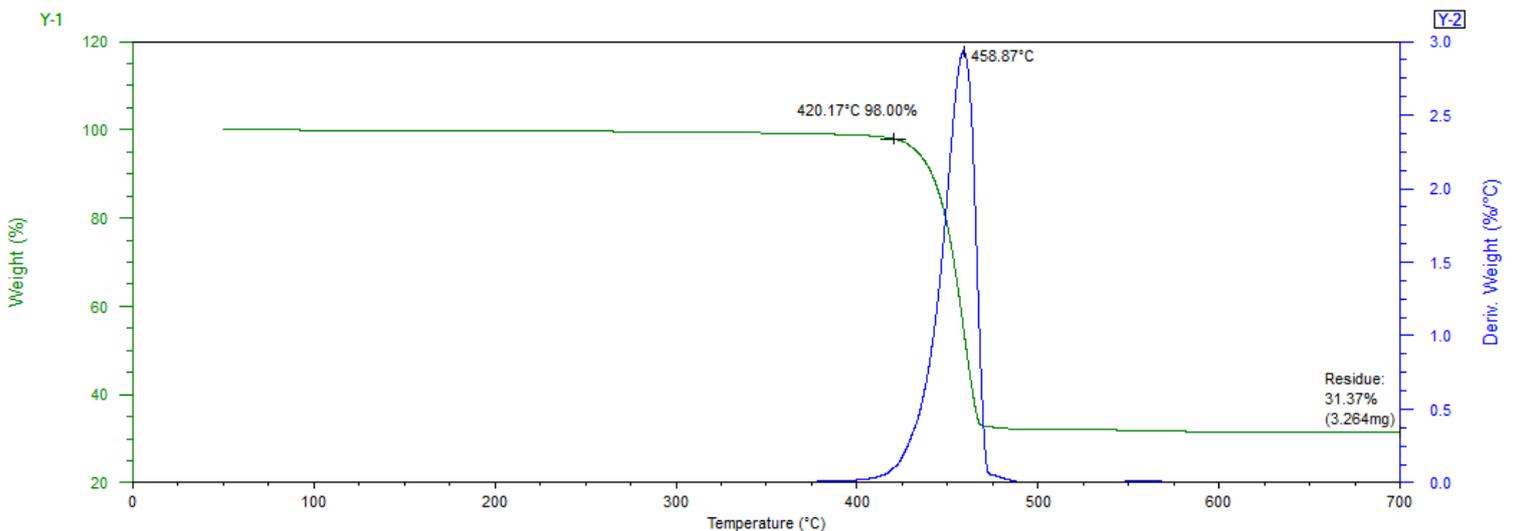


Figura 4.59: Risultati dell'analisi TGA sul pellet di 30 Talco 35 Mask.

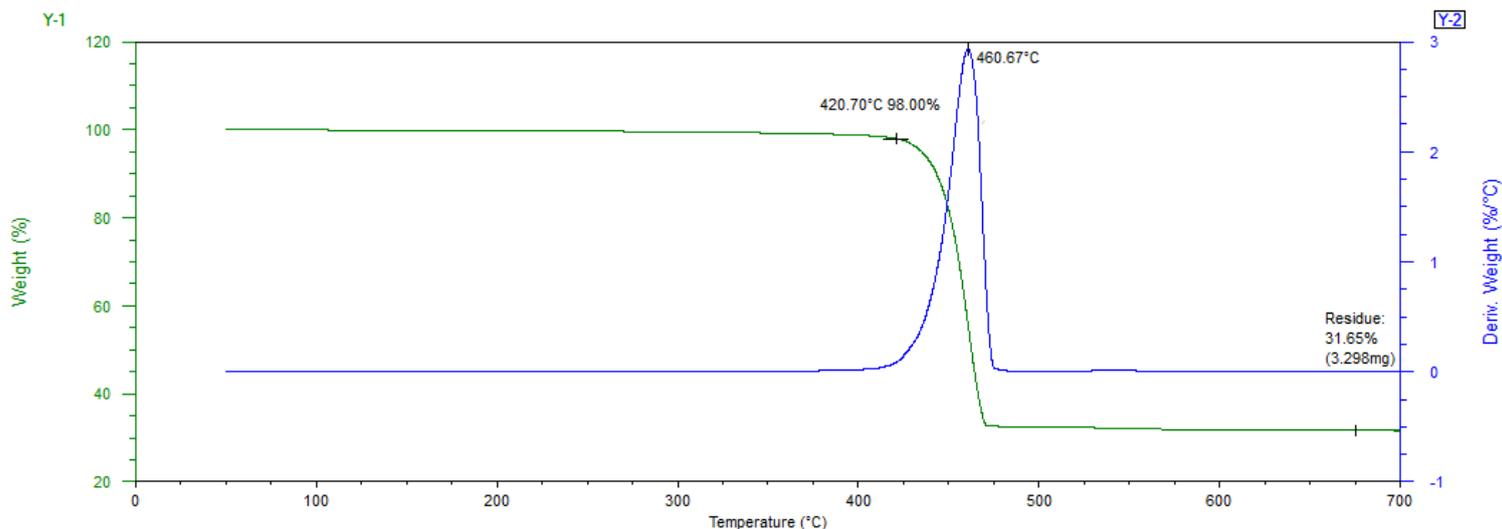


Figura 4.60: Risultati dell'analisi TGA sul pellet di 30 Talco 50 Mask.

La tabella 4.27 riepiloga i dati ottenuti dalle analisi TGA svolte sui pellet delle due formulazioni, con valori arrotondati. Inoltre, sono anche riportati i valori precedentemente ottenuti per gli stessi materiali prodotti al miniestrusore.

Tabella 4.27: Principali dati ricavati dalle analisi TGA sui blend Mask/polvere di talco/PP Copo pellettizzati e su quelli prodotti al miniestrusore.

Campione	T Onset (°C)	T Max degradazione (°C)	Residuo percentuale (%)
30 Talco 35 Mask (pellett)	420	459	31,4
30 Talco 50 Mask (pellett)	421	461	31,6
30 Talco 35 Mask (miniestrusore)	408	467	26,2
30 Talco 50 Mask (miniestrusore)	412	468	26,4

I dati dei pellet delle due formulazioni sono molto simili, tuttavia si hanno delle differenze con i valori relativi agli stessi materiali prodotti al miniestrusore. Le temperature di onset dei pellet sono superiori a quelle degli omologhi precedentemente analizzati, ciò si deve verosimilmente alla maggiore carica inorganica che essi possiedono. Infatti, il residuo percentuale di entrambi i pellet è maggiore di quello nominale (30%), superando di oltre il 5% il valore degli altri. La temperatura di massima velocità di degradazione, invece, risulta leggermente minore, probabilmente a causa di fenomeni di degradazione che sono avvenuti durante il processo di pellettizzazione.

4.4.2. Analisi reologiche

Questo secondo insieme di analisi reologiche è stato svolto per analizzare in dettaglio la variazione delle proprietà a seguito dei processi relativi alla stampabilità in 3D. In questa sezione i risultati sono suddivisi in base al tipo di processo a cui sono state sottoposte le formulazioni. Sono inoltre inclusi i parametri del modello di Carreau modificato per tutte le curve e, al termine, è riportato un confronto che analizza l'influenza dei processi svolti sulle proprietà dei materiali.

Pellettizzazione

Nelle figure 4.61 e 4.62 sono riportate le curve reologiche relative ai due pellet.

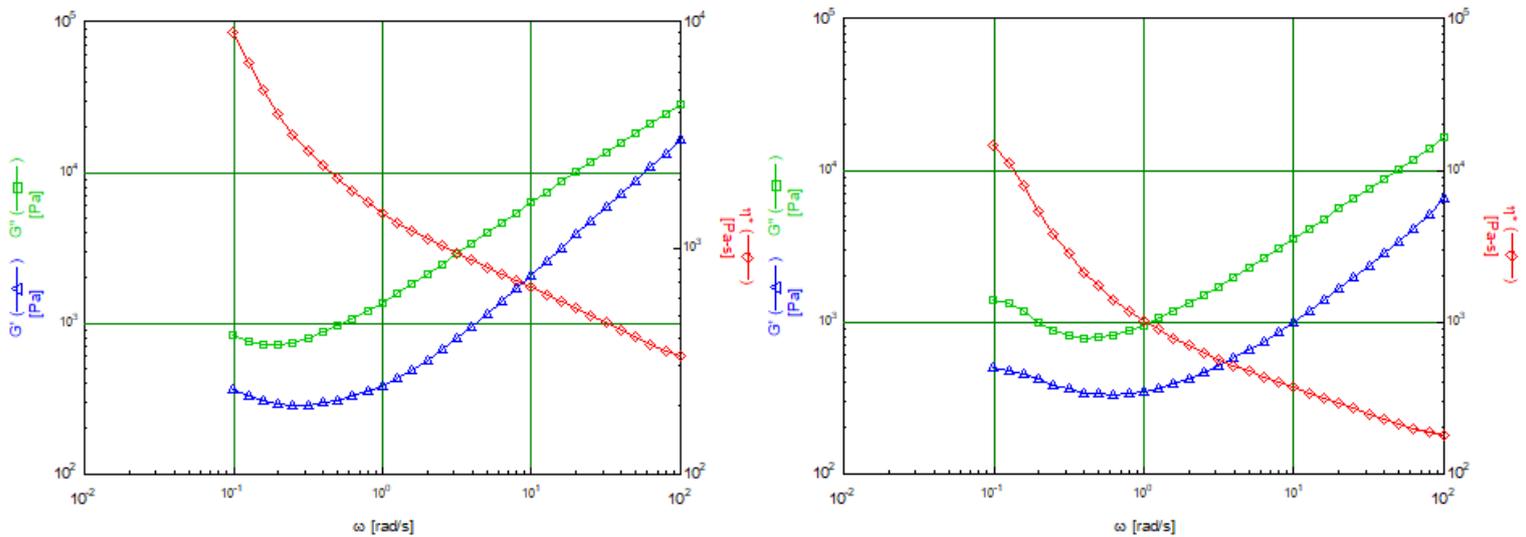


Figura 4.61: Risultati delle analisi reologiche sul pellet di 30 Talco 35 Mask. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

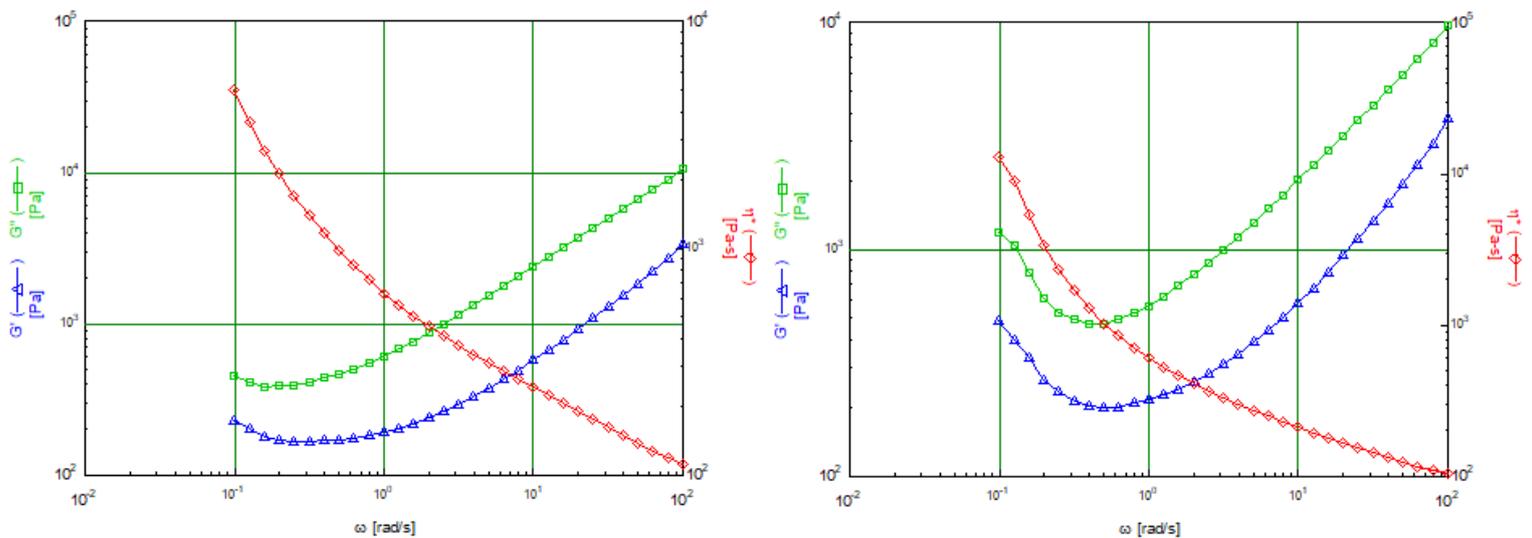


Figura 4.62: Risultati delle analisi reologiche sul pellet di 30 Talco 50 Mask. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

Entrambi i pellet presentano viscosità generalmente superiori rispetto agli stessi materiali prodotti al miniestrusore, poiché contengono una percentuale di talco più alta, come visto dai risultati delle TGA. Le tabelle 4.28 e 4.29 riportano i dati del modello di Carreau modificato applicato ai pellet, rispettivamente a 230°C e a 260°C.

Tabella 4.28: Parametri del modello di Carreau modificato relativi ai pellet, a 230°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
30 Talco 35 Mask	807,327	0,12548	0,63884	655,215
30 Talco 50 Mask	271,046	0,10495	0,60776	381,893

Tabella 4.29: Parametri del modello di Carreau modificato relativi ai pellet, a 260°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
30 Talco 35 Mask	284,506	0,01219	0,29451	860,115
30 Talco 50 Mask	157,416	0,01075	0,31395	525,824

Filatura

Nelle figure 4.63 e 4.64 sono riportate le curve reologiche relative ai filamenti.

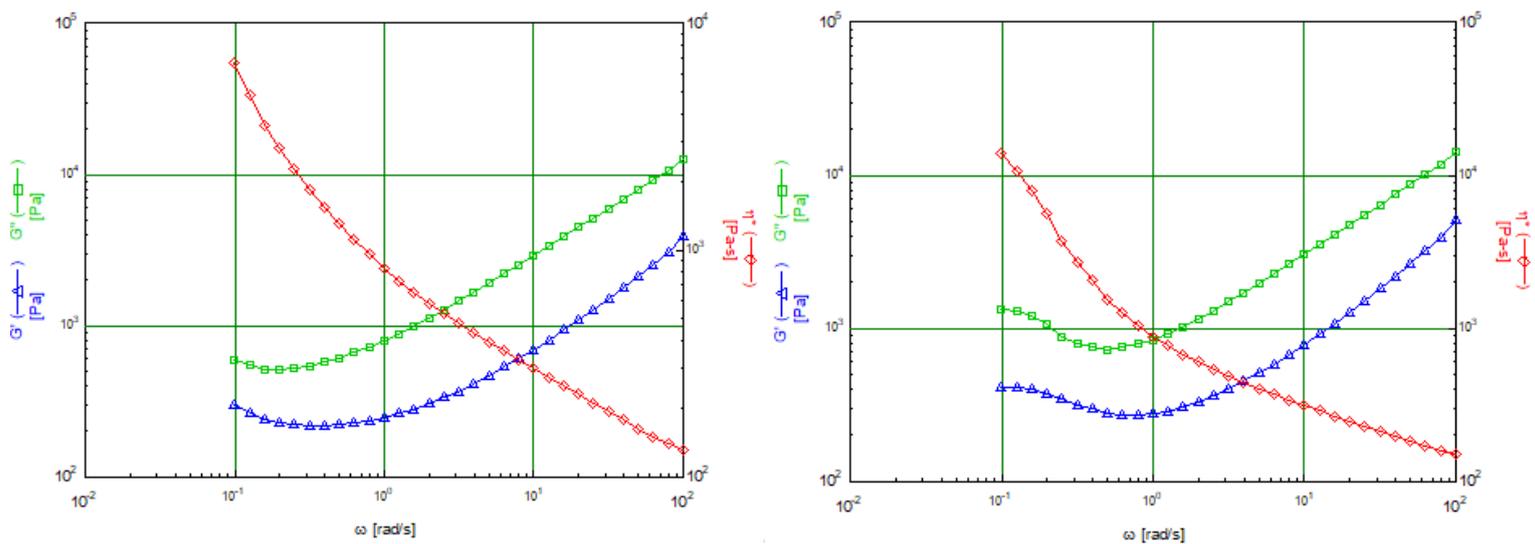


Figura 4.63: Risultati delle analisi reologiche sul filamento di 30 Talco 35 Mask. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

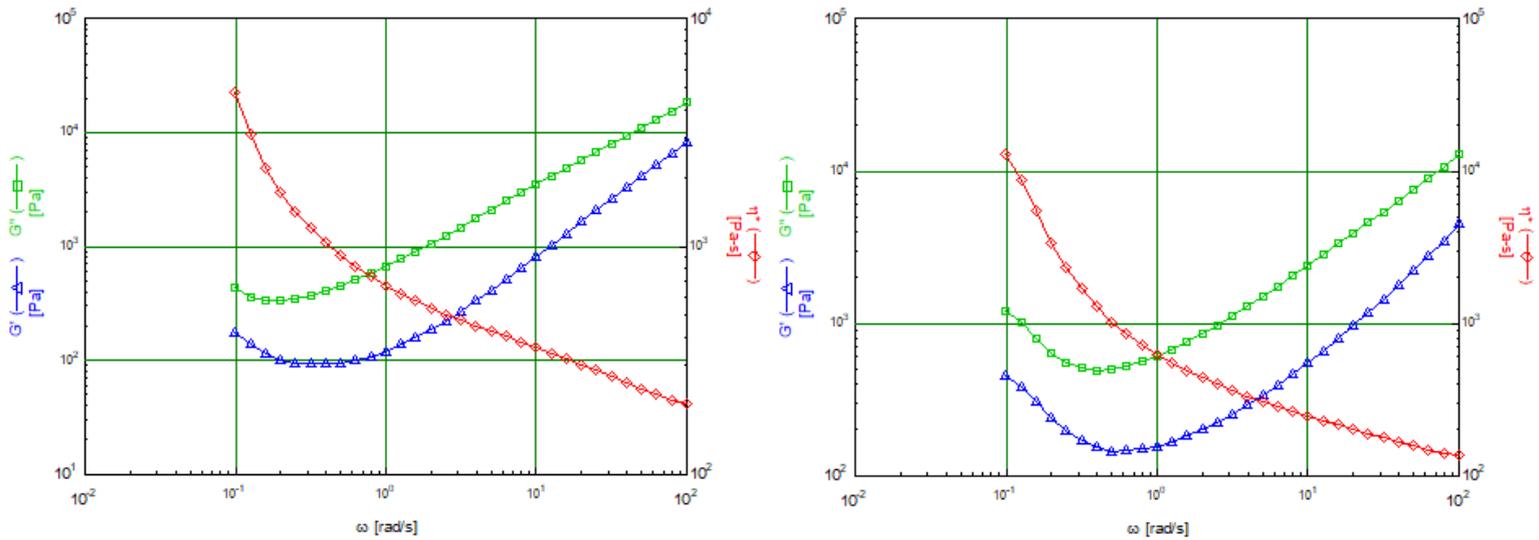


Figura 4.64: Risultati delle analisi reologiche sul filamento di 30 Talco 50 Mask. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

Nelle tabelle 4.30 e 4.31 sono mostrati i dati del modello di Carreau modificato relativi ai filamenti, rispettivamente a 230°C e a 260°C.

Tabella 4.30: Parametri del modello di Carreau modificato relativi ai filamenti, a 230°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
30 Talco 35 Mask	346,007	0,13802	0,61309	510,951
30 Talco 50 Mask	393,762	0,07235	0,66290	291,529

Tabella 4.31: Parametri del modello di Carreau modificato relativi ai filamenti, a 260°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
30 Talco 35 Mask	225,994	0,00459	-0,3459	806,360
30 Talco 50 Mask	189,856	0,00514	0,01588	518,288

Stampa 3D

Nelle figure 4.65 e 4.66 sono riportate le curve reologiche relative ai pezzi stampati.

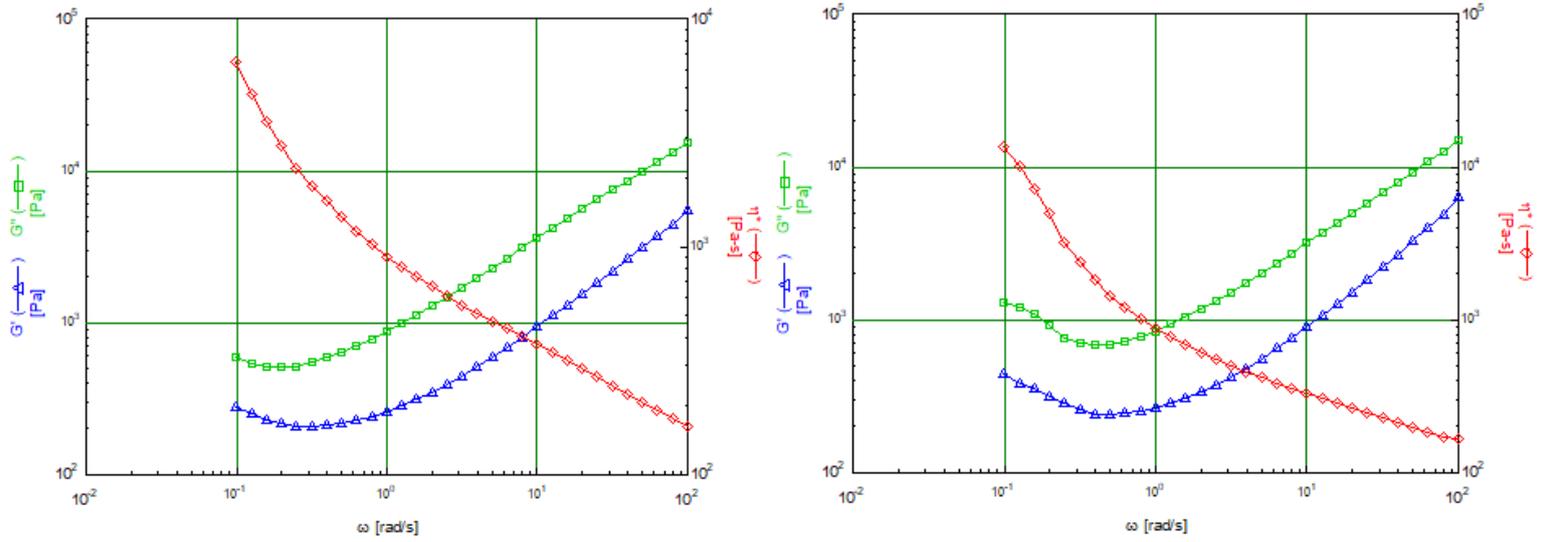


Figura 4.65: Risultati delle analisi reologiche sul pezzo stampato in 3D di 30 Talco 35 Mask. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

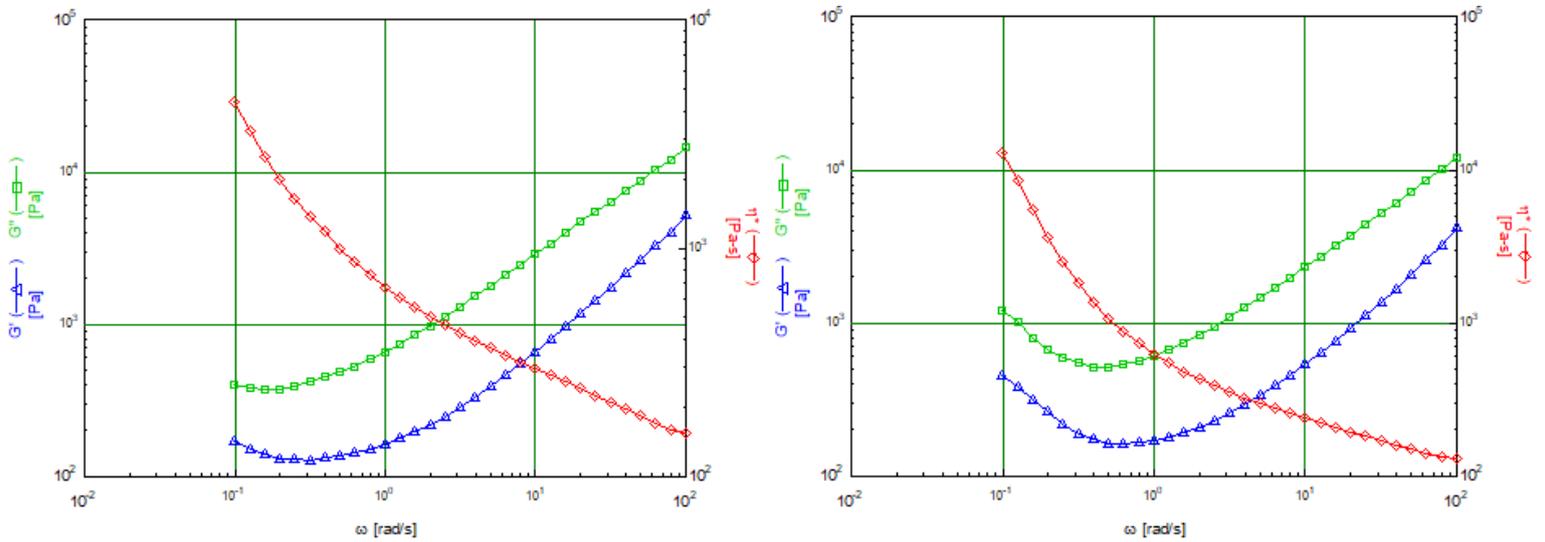


Figura 4.66: Risultati delle analisi reologiche sul pezzo stampato in 3D di 30 Talco 50 Mask. A sinistra a 230°C, a destra a 260°C.

La tabella 4.32 mostra i parametri del modello di Carreau modificato relativi alle curve a 230°C, la tabella 4.33 mostra invece i parametri a 260°C.

Tabella 4.32: Parametri del modello di Carreau modificato relativi ai pezzi stampati in 3D, a 230°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
30 Talco 35 Mask	445,863	0,11919	0,58584	485,948
30 Talco 50 Mask	347,268	0,14881	0,68844	346,062

Tabella 4.33: Parametri del modello di Carreau modificato relativi ai pezzi stampati in 3D, a 260°C.

Campione	η_0 (Pa*s)	λ (s)	n	σ_0 (Pa)
30 Talco 35 Mask	255,762	0,01025	0,24337	734,980
30 Talco 50 Mask	176,034	0,00244	-0,8207	546,082

Confronto delle curve reologiche

Al fine di comprendere l'influenza dei processi sulle proprietà dei due materiali, di seguito sono riportate le curve reologiche dei pezzi pellettizzati, filati e stampati in 3D nei medesimi grafici. Le curve relative ai pellet sono rappresentate in rosso, quelle relative ai filamenti in celeste e quelle relative agli oggetti stampati in 3D in verde.

La figura 4.67 mostra il confronto fra le curve reologiche, a 230°C e a 260°C, dei pezzi costituiti da 30 Talco 35 Mask.

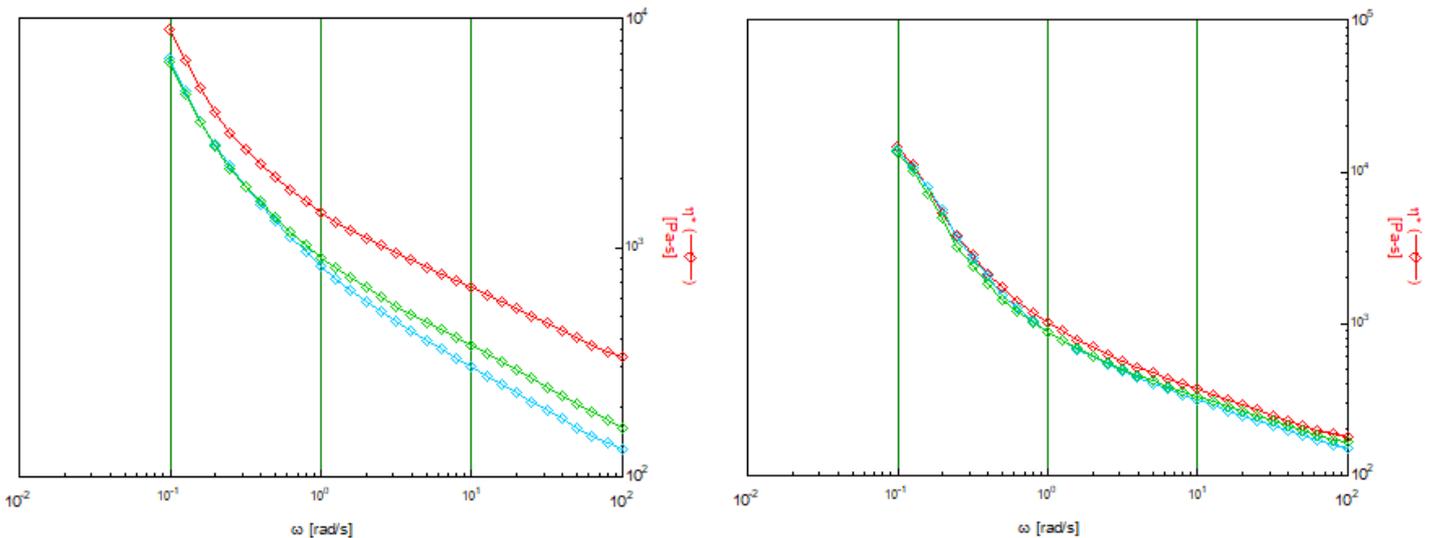


Figura 4.67: Confronto fra le curve reologiche dei pezzi costituiti da 30 Talco 35 Mask ottenuti a seguito dei tre processi, a sinistra a 230°C, a destra a 260°C. In rosso le curve relative ai pellet, in celeste quelle relative ai filamenti, in verde quelle relative ai pezzi stampati in 3D.

Le tre prove reologiche svolte a 260°C danno risultati quasi sovrapponibili, a 230°C, invece, la curva dei pellet ha un andamento leggermente differente rispetto alle altre due. Inoltre, tale curva raggiunge valori di viscosità maggiori per tutte le frequenze ω applicate, ciò può essere spiegato da due diverse teorie: il pellet analizzato potrebbe contenere una percentuale di talco maggiore rispetto alla media del materiale, oppure i processi di filatura e stampa 3D potrebbero causare una parziale degradazione del materiale, abbassandone la viscosità. Quest'ultima teoria sembra però smentita dalle curve a 260°C, che non mostrano evidenti discrepanze.

La figura 4.68 mostra il confronto fra le curve reologiche, a 230°C e a 260°C, dei pezzi costituiti da 30 Talco 50 Mask.

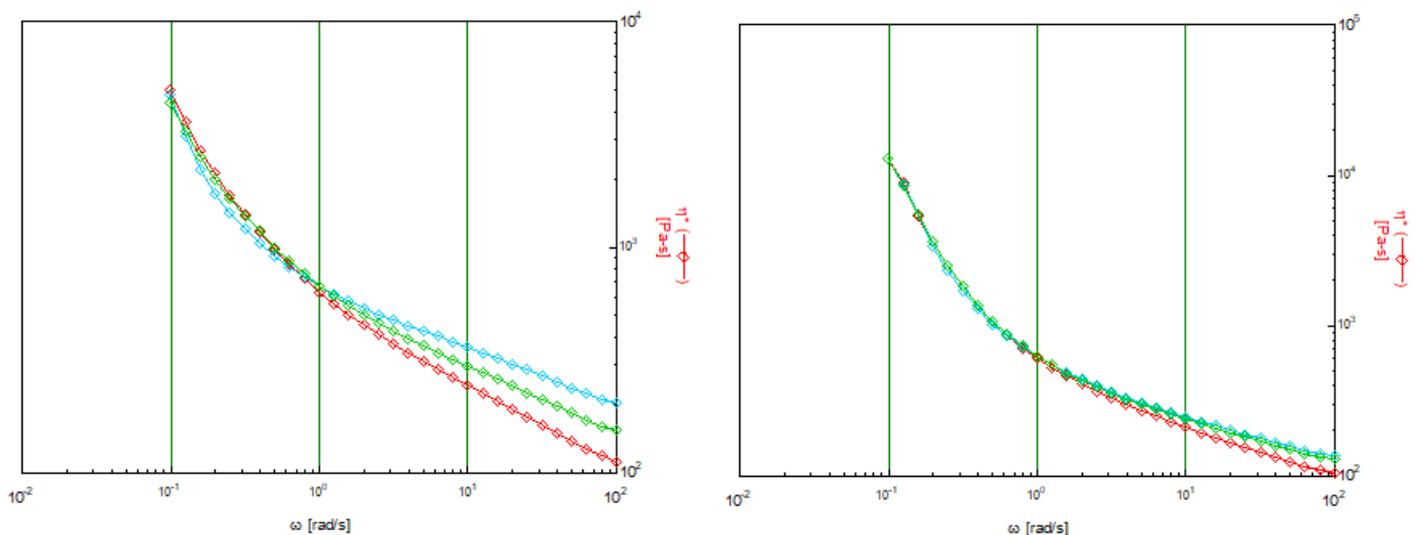


Figura 4.68: Confronto fra le curve reologiche dei pezzi costituiti da 30 Talco 50 Mask ottenuti a seguito dei tre processi, a sinistra a 230°C, a destra a 260°C. In rosso le curve relative ai pellet, in celeste quelle relative ai filamenti, in verde quelle relative ai pezzi stampati in 3D.

Nuovamente, le tre curve a 260°C sono praticamente sovrapponibili, tuttavia in questo caso si può dire lo stesso anche per quelle a 230°C.

Alla luce dei dati raccolti, pertanto, si può affermare che i processi di filatura e di stampa 3D non alterano significativamente le caratteristiche reologiche dei due materiali. Da ciò si può quindi dedurre che i suddetti processi non causano una sensibile degradazione dei polimeri contenuti nei due blend.

4.4.3. Prove meccaniche di trazione

Le prove meccaniche di trazione sono state svolte al fine di confrontare le proprietà meccaniche dei provini stampati costituiti dalle due formulazioni con le proprietà dei provini in P-Lene T 15. Fra i parametri ottenuti dalle curve sforzo-deformazione, sono stati analizzati in particolare il modulo elastico, il carico di rottura e l'allungamento a rottura. Di seguito sono riportate le curve ed i dati ottenuti suddivisi per tipo di provino, infine è presente un confronto fra le proprietà dei tre materiali.

P-Lene T 15

Sei diversi provini costituiti da P-Lene T 15 sono stati testati meccanicamente, la figura 4.69 mostra i risultati ottenuti.

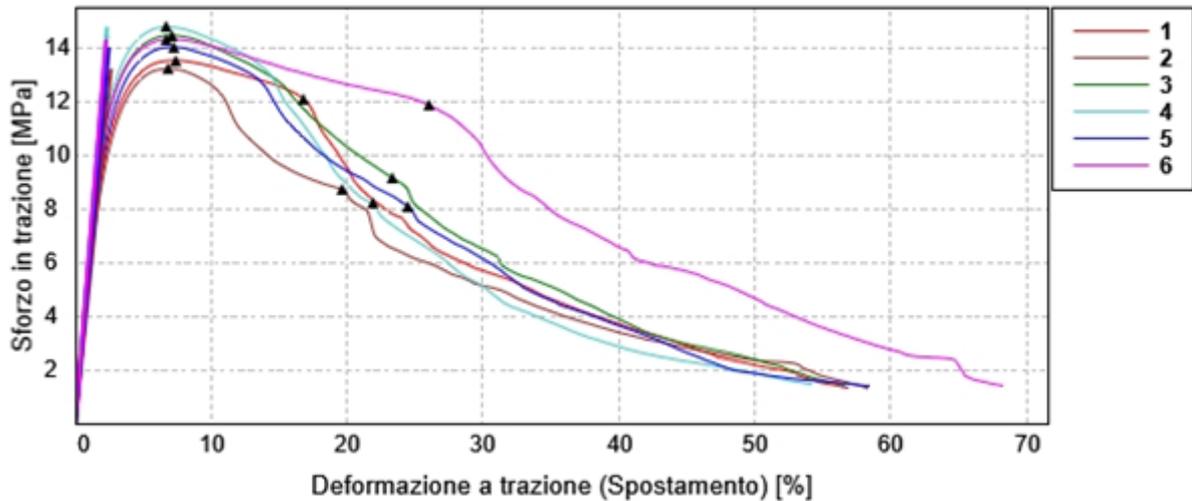


Figura 4.69: Risultati delle prove di trazione sui provini costituiti da P-Lene T 15.

Le curve esibiscono un andamento molto caratteristico ed una ripetibilità eccellente. Il primo triangolo su ogni curva marca il punto di massimo sforzo applicato (carico di snervamento), il quale, dato il comportamento duttile del materiale, non corrisponde al punto di massimo allungamento. In effetti, il massimo allungamento registrato dal software è maggiore del 50% per tutti i provini analizzati, tuttavia ciò non può considerarsi corretto, in quanto gli ossi di cane possono dirsi definitivamente fratturati in corrispondenza del secondo triangolo. Infatti, da questo punto in poi, ogni provino resiste esclusivamente dai filamenti del perimetro, non arrivando mai ad una rottura netta durante la prova di trazione, la quale si arresta automaticamente. La figura 4.70 mostra i provini di P-Lene T 15 fratturati.



Figura 4.70: Provini costituiti da P-Lene T 15 dopo le prove di trazione, si notino i perimetri ancora integri.

La tabella 4.34 elenca alcune proprietà dei sei provini ottenute dai risultati della prova di trazione.

Tabella 4.34: Proprietà dei provini di P-Lene T 15 ricavate dalle prove di trazione.

Provino	Modulo elastico (MPa)	Carico di snervamento (MPa)	Deformazione percentuale a rottura (%)
1	583,39	13,53	16,75
2	503,05	13,22	19,70
3	623,67	14,47	23,34
4	630,78	14,78	21,86
5	565,11	14,02	24,50
6	632,91	14,31	26,04

30 Talco 35 Mask

Sei provini di 30 Talco 35 Mask sono stati testati a trazione, la figura 4.71 riporta i risultati ottenuti.

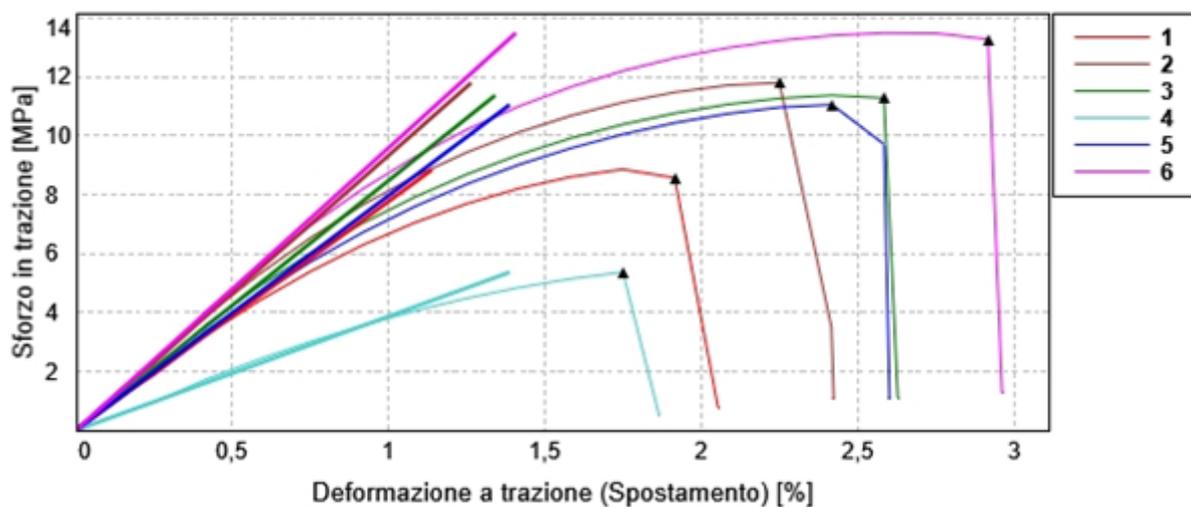


Figura 4.71: Risultati delle prove di trazione sui provini costituiti da 30 Talco 35 Mask.

Le curve mostrano l'andamento tipico dei materiali fragili, con bassi valori di deformazione prima della frattura. In questo caso il punto di massimo sforzo si verifica alla rottura del provino e coincide con il punto di massimo allungamento. La frattura dei provini è netta, senza fenomeni di snervamento, come è possibile vedere nella figura 4.72.



Figura 4.72: Provini costituiti da 30 Talco 35 Mask dopo le prove di trazione.

La tabella 4.35 elenca delle proprietà dei sei provini ricavate dalle curve della prova di trazione.

Tabella 4.35: Proprietà dei provini di 30 Talco 35 Mask ricavate dalle prove di trazione.

Provino	Modulo elastico (MPa)	Carico di rottura (MPa)	Deformazione percentuale a rottura (%)
1	775,83	8,57	1,91
2	932,22	11,80	2,25
3	846,68	11,27	2,58
4	386,02	5,38	1,75
5	795,39	11,05	2,42
6	957,23	13,27	2,91

I dati del quarto provino si discostano ampiamente da quelli degli altri cinque, probabilmente a causa di difetti interni all'oggetto stampato.

30 Talco 35 Mask

Le prove di trazione sono state svolte su cinque provini di 30 Talco 50 Mask, la figura 4.73 mostra i risultati ottenuti.

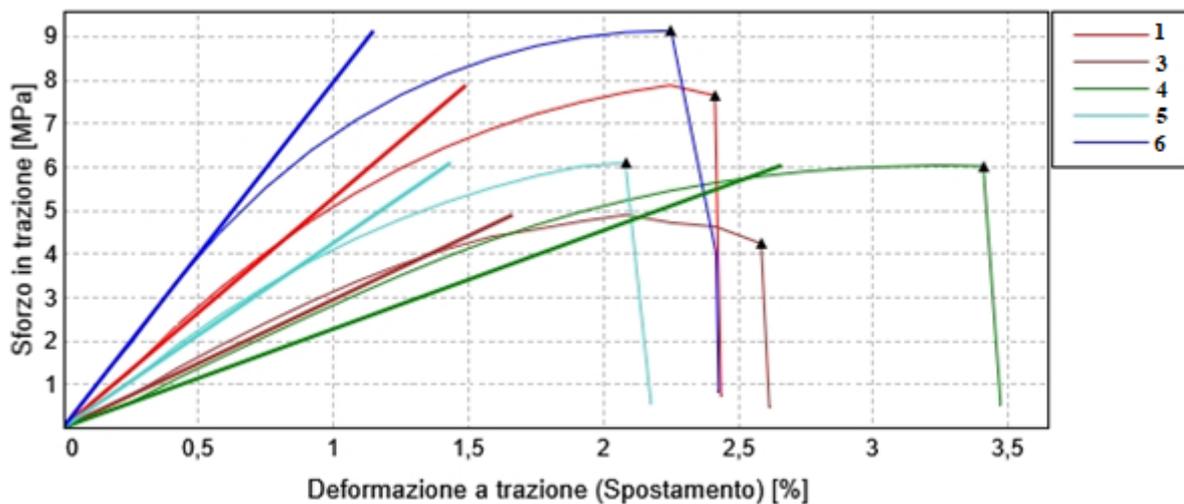


Figura 4.73: Risultati delle prove di trazione sui provini costituiti da 30 Talco 50 Mask.

Anche in questo caso si ha un comportamento fragile, con il massimo dell'allungamento che corrisponde al massimo dello sforzo applicato. I provini presentano lo stesso tipo di frattura del 30 Talco 35 Mask, come mostrato nella figura 4.74.

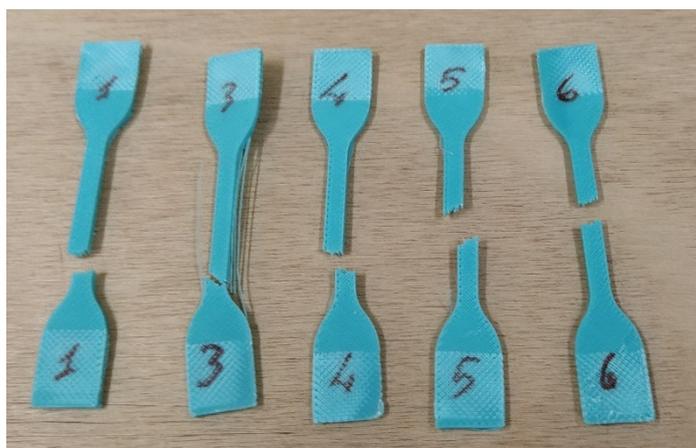


Figura 4.74: Provini costituiti da 30 Talco 50 Mask dopo le prove di trazione.

La tabella 4.36 elenca alcune proprietà dei cinque provini ricavate dai risultati della prova di trazione.

Tabella 4.36: Proprietà dei provini di 30 Talco 50 Mask ricavate dalle prove di trazione.

Provino	Modulo elastico (MPa)	Carico di rottura (MPa)	Deformazione percentuale a rottura (%)
1	526,62	7,65	2,41
3	293,06	4,25	2,58
4	226,25	6,02	3,41
5	423,09	6,10	2,08
6	792,47	9,14	2,25

Le proprietà misurate presentano grandi discrepanze fra un provino e l'altro.

Confronto fra i tre materiali

Le caratteristiche delle due formulazioni contenenti mascherine sono ben diverse rispetto a quelle del P-Lene T 15. La prima grande differenza sta nel tipo di frattura, ma è anche evidente come il materiale di produzione industriale esibisca una riproducibilità dei risultati molto migliore rispetto agli altri. In particolare, le prove su 30 Talco 50 Mask mostrano una discordanza elevata anche rispetto a quelle svolte su 30 Talco 35 Mask. Nella tabella 4.37 vengono riportate le medie dei principali dati ricavati dai test di trazione, nel caso del 30 Talco 35 Mask il provino 4 è stato escluso dai calcoli, poiché i valori ad esso relativi sono estremamente differenti da quelli degli altri ossi di cane.

Tabella 4.37: Proprietà medie dei provini ricavate dalle prove di trazione.

Materiale	Modulo elastico (MPa)	Resistenza a trazione (MPa)	Deformazione percentuale a rottura (%)
P-Lene T 15	589,82	14,06	22,03
30 Talco 35 Mask	861,47	11,19	2,41
30 Talco 50 Mask	452,30	6,63	2,55

Il 30 Talco 35 Mask possiede il modulo elastico nettamente più alto fra i tre materiali, in virtù della grande quantità di talco in esso contenuto. Seppur possedendo la stessa percentuale di filler, il 30 Talco 50 Mask non supera il P-Lene, collocandosi quindi ultimo in questa classifica.

Le resistenze a trazione di P-Lene T 15 e 30 Talco 35 Mask hanno valori confrontabili, lo stesso non può dirsi per 30 Talco 50 Mask, il quale resiste solo fino a carichi di circa la metà.

Infine, P-Lene T 15 presenta una deformazione a rottura pari a circa dieci volte quella dei materiali contenenti mascherine, in virtù del suo comportamento duttile. Le due formulazioni esibiscono una percentuale di deformazione molto simile, tuttavia 30 Talco 50 Mask ha valori leggermente superiori.

L'analisi precedente consente di identificare l'influenza del Mask sui blend: una percentuale maggiore di mascherine sembrerebbe ridurre sensibilmente il modulo elastico e la resistenza a

trazione del materiale, causando invece un aumento dell'allungamento a rottura. Tale aumento è verosimilmente molto ridotto nel caso delle formulazioni preparate, poiché la grande percentuale di talco infragilisce i due materiali.

4.4.4. Analisi al SEM

Due provini ad osso di cane, uno per formulazione contenente Mask, sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione (SEM). Inizialmente i pezzi sono stati raffreddati in azoto liquido, in modo da ottenere delle superfici di frattura nette. Ciò non è stato facile, specialmente per quanto riguarda il 30 Talco 50 Mask, poiché il materiale delle mascherine favorisce la formazione di superfici più irregolari. Le zone fratturate sono state ricoperte con uno strato d'oro ed infine visualizzate al SEM.

30 Talco 35 Mask

La figura 4.75 mostra le immagini al SEM della sezione del provino di 30 Talco 35 Mask, in modalità BSE.

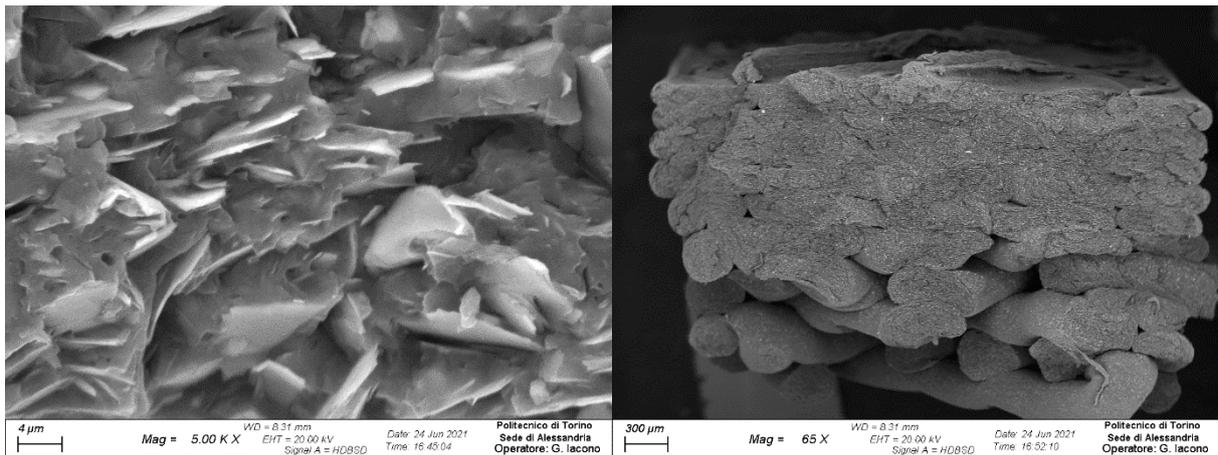


Figura 4.75: Sezione del provino di 30 Talco 35 Mask vista al SEM: a sinistra ingrandimento a 5000x, a destra a 65x.

La figura a sinistra mostra la struttura del materiale: è possibile vedere le singole lamelle di talco ben disperse e distribuite, come nel caso del filamento. Inoltre, vi sono anche dei puntini neri dovuti alle zone dove si concentra il polietilene contenuto nel PP Copo.

La figura a destra mostra l'intero provino, mettendo in risalto la grande differenza fra gli strati inferiori, che appaiono ondulati e poco compatti, e quelli superiori, che sono invece compatti e rettilinei. La transizione è graduale, in quanto la porosità diminuisce man mano che ci si avvicina alla zona superiore. Al fine di comprendere questo curioso comportamento, sono stati analizzati dei singoli filamenti depositati nella parte alta e in quella bassa del provino (figura 4.76).

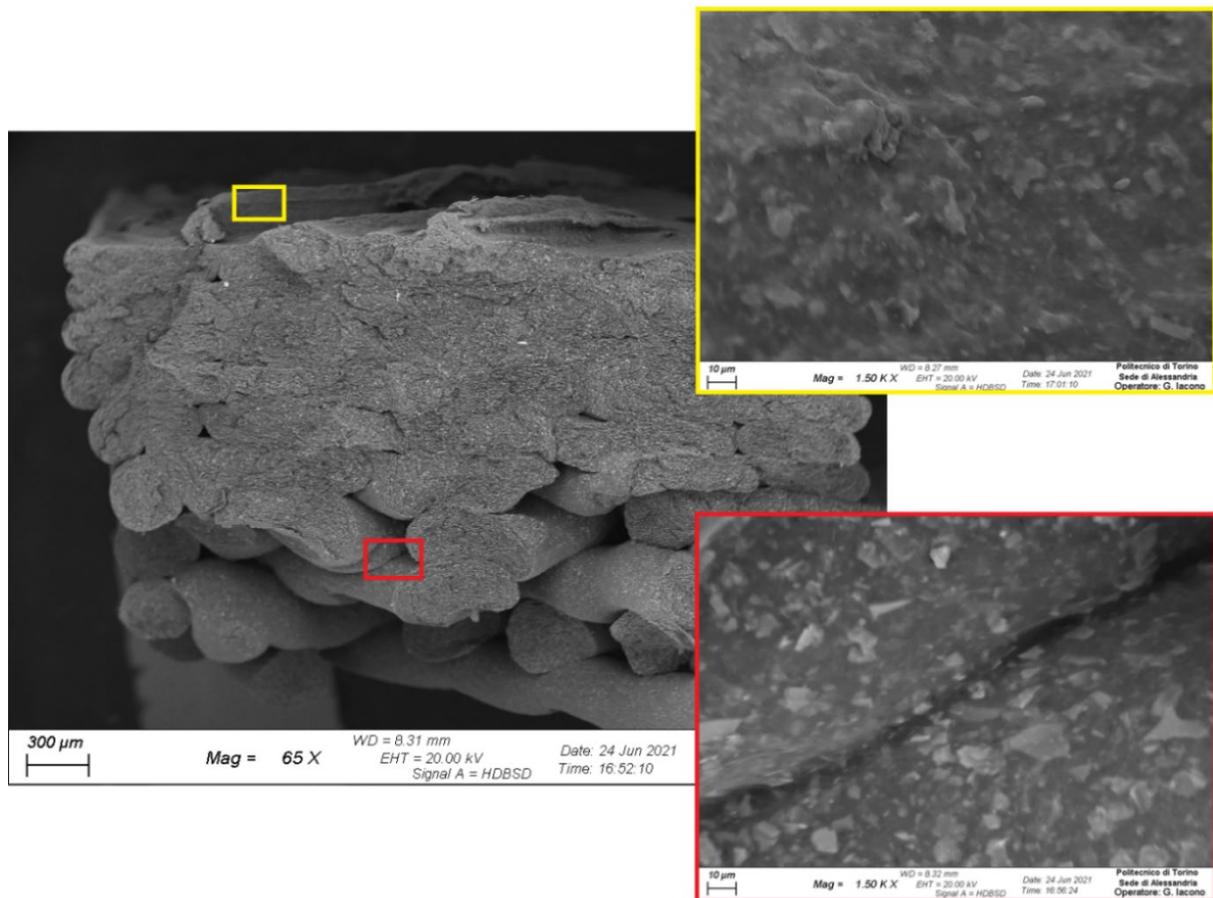


Figura 4.78: Confronto fra filamenti depositati nella zona inferiore e superiore del provino di 30 Talco 35 Mask, ingrandimento a 1500x.

Si nota, in particolare, una differenza relativa alle lamelle di talco: nella zona inferiore il filler affiora in superficie, nella zona superiore, invece, questo comportamento è molto meno marcato. La presenza delle lamelle sulla superficie potrebbe spiegare la più scarsa adesione fra i tratti di filamento degli strati inferiori, ma non spiega l'ondulazione degli stessi.

I primi tre strati sono stati stampati con una velocità inferiore rispetto a quelli successivi, per cui si potrebbe credere che ciò favorisca l'ondulazione del filamento depositato. Tuttavia, velocità minori dovrebbero garantire una migliore finitura superficiale e ridurre i fenomeni di attorcigliamento (e quindi di ondulazione) del filamento semifuso, poiché lo sforzo applicato ha una minore frequenza. Inoltre, se il problema fosse dovuto alla lentezza della deposizione, non si spiegherebbe perché questo fenomeno si verifichi in modo graduale all'interno del provino, e non solo nei tre strati inferiori.

In generale, sembra che la stampa diventi più precisa quanto più ci si avvicina al termine del processo. Ciò potrebbe essere dovuto alla variazione di temperatura della camera, che aumenta con la quantità di materiale depositato.

30 Talco 50 Mask

La figura 4.77 mostra le immagini al SEM della sezione del provino di 30 Talco 50 Mask, in modalità BSE.

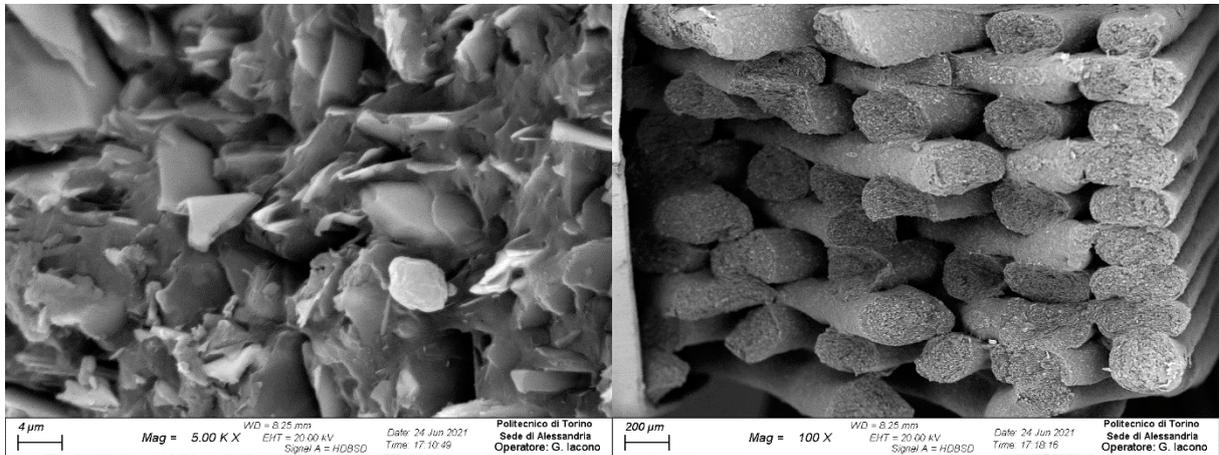


Figura 4.77: Sezione del provino di 30 Talco 50 Mask vista al SEM: a sinistra ingrandimento a 5000x, a destra a 100x.

La matrice, nella figura a sinistra, è molto simile a quella del materiale precedente: sono nuovamente presenti lamelle di talco e puntini neri attribuibili al PE.

La struttura del provino, a destra, è invece sensibilmente diversa da quella del 30 Talco 35 Mask. In questo caso l'ondulazione degli strati inferiori è molto meno marcata, e non si notano nette differenze con gli strati superiori.

Nonostante ciò, tutto il provino presenta una diffusa porosità, dovuta al piccolo diametro del filamento di stampa. Infatti, il software della stampante calcola un vuoto d'aria (air gap) adatto ad un filo di 1,75 mm di diametro, applicando la dovuta spaziatura fra i tratti di uno stesso strato. Visto che il filo reale ha un diametro di circa 1,35 mm, l'air gap risulta maggiore di zero e quindi il riempimento del pezzo non raggiunge il 100%. Verosimilmente, la struttura poco compatta è la causa delle scarse proprietà meccaniche rilevate durante le prove di trazione su 30 Talco 50 Mask.

Come per il pezzo precedente, sono stati analizzati nel dettaglio gli strati inferiori e superiori, come riportato nella figura 4.78.

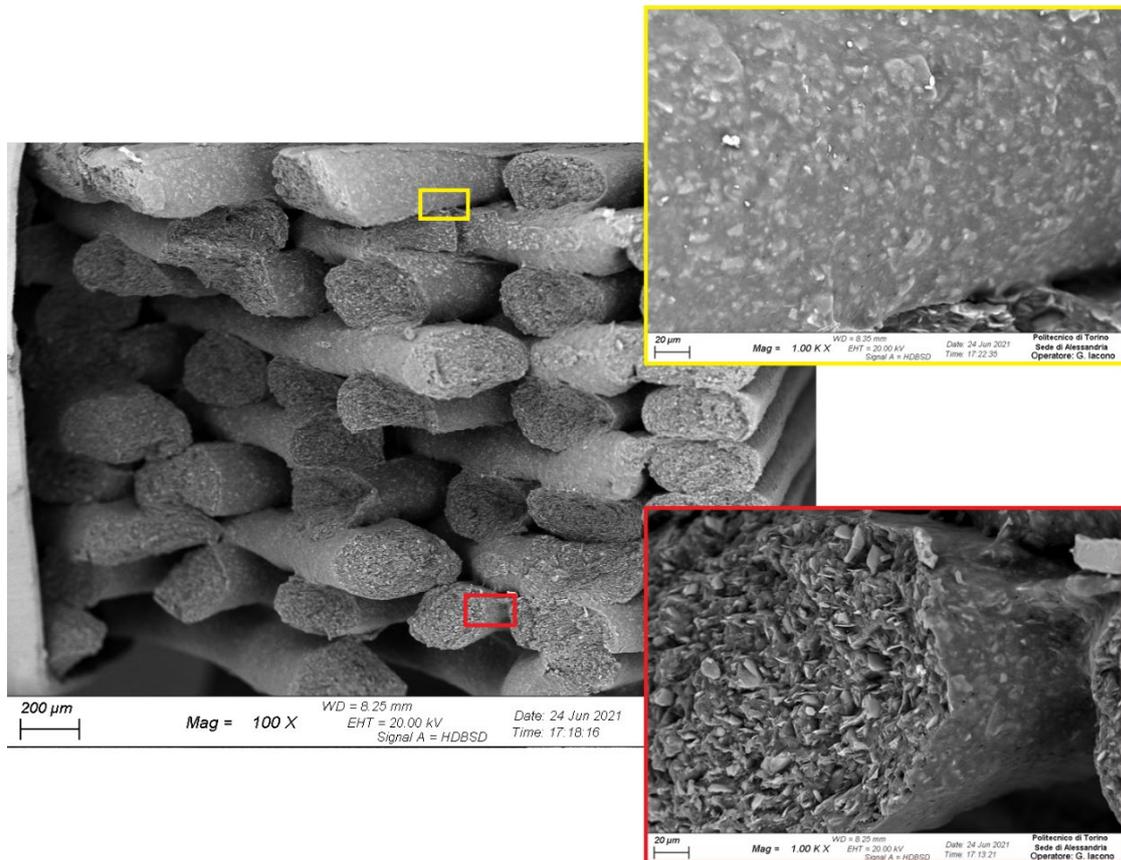


Figura 4.78: Confronto fra filamenti depositati nella zona inferiore e superiore del provino di 30 Talco 50 Mask, ingrandimento a 1000x.

Non si notano grandi differenze fra filamenti inferiori e superiori: la carica affiora in entrambi i casi, probabilmente poiché la matrice presenta una viscosità più bassa, contenendo una maggior quantità di Mask.

Anche in questo caso i tre strati più in basso sono stati stampati a velocità inferiore, ma essi non presentano una grande ondulazione. La riduzione dello spessore del raft ha sicuramente influito positivamente su questo aspetto, tuttavia il difetto è stato probabilmente attenuato anche a causa di altri fenomeni, legati forse alla natura del materiale o alla porosità intrinseca del pezzo.

5. Conclusioni

Il primo obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di individuare un materiale, costituito in parte da mascherine chirurgiche riciclate, che potesse essere stampato tramite stampa 3D FDM. A seguito delle prove di caratterizzazione, sono state selezionate due delle undici formulazioni preparate: un blend contenente il 30% di polvere di talco, il 35% di mascherine ed il 35% di un copolimero statistico PP/PE (30 Talco 35 Mask) ed un secondo contenente il 30% di talco in polvere, il 50% di mascherine ed il 20% di copolimero PP/PE (30 Talco 50 Mask). Le due formulazioni sono state sottoposte ai tre processi necessari per verificarne la stampabilità tramite stampa 3D FDM: pellettizzazione, filatura e stampa 3D vera e propria.

La pellettizzazione di 30 Talco 35 Mask è stata svolta mantenendo una temperatura costante lungo tutto l'estrusore, pari a 190°C, ed una velocità di rotazione delle viti pari a 200 rpm, raggiungendo una portata di 357 g/h. La pellettizzazione di 30 Talco 50 Mask è stata più difficoltosa, poiché il materiale in uscita tende ad attorcigliarsi di più. Per risolvere tale problema, la temperatura è stata ridotta a 180°C lungo tutto l'estrusore e la velocità delle viti è stata abbassata a 100 rpm, ottenendo infine una portata notevolmente minore, pari a 174 g/h.

La filatura dei materiali è stata l'operazione più complicata dell'intero studio: infatti, il filamento in uscita dall'estrusore tende ad attorcigliarsi e a variare di diametro. Dopo varie prove di ottimizzazione, entrambi i materiali sono stati filati impostando un profilo di temperatura della vite variabile da 210°C a 200°C. Nel caso di 30 Talco 35 Mask la velocità di rotazione della vite è pari a 3,8 rpm, per 30 Talco 50 Mask il valore è stato aumentato a 4,7 rpm. Entrambi i fili presentano dei difetti: alcuni tratti del primo hanno caratteristiche simili a quelle ottimali, ma in generale il diametro è molto variabile, il secondo ha un diametro pressoché costante, ma non raggiunge il valore auspicato di 1,75 mm. Per ridurre la variabilità del diametro, si nota che è necessario mantenere parzialmente vuota la bocca di alimentazione dell'estrusore.

Anche l'operazione di stampa 3D è stata ottimizzata per quanto possibile. I parametri adottati sono quasi identici per i due materiali, con la temperatura dell'ugello pari a 245°C, la temperatura del piano di stampa pari a 65°C e la velocità di deposizione impostata a 20 mm/s, nonostante ciò, i risultati delle stampe sono sensibilmente diversi. Gli strati inferiori degli oggetti costituiti da 30 Talco 35 Mask sono ondulati e poco compatti, questo difetto scompare negli strati superiori. Nei provini di 30 Talco 50 Mask, tale fenomeno è molto meno pronunciato, ma si ha invece un riempimento effettivo dei pezzi inferiore al 100%, poiché il filo utilizzato ha un diametro inferiore a quello previsto.

Le prove di trazione hanno consentito di analizzare le proprietà meccaniche dei due blend e di confrontarle con quelle di un materiale commerciale (P-Lene T 15). Le formulazioni preparate, a differenza del P-Lene T 15, hanno un comportamento fragile, tuttavia 30 Talco 35 Mask presenta una rigidità maggiore ed una resistenza a trazione simile rispetto al materiale commerciale. Le scarse proprietà meccaniche di 30 Talco 50 Mask, invece, sono probabilmente dovute alla struttura intrinsecamente porosa dei provini realizzati.

Viste le buone proprietà di 30 Talco 35 Mask, si può affermare che è possibile riciclare le mascherine chirurgiche per ottenerne filamenti per stampa 3D FDM. Tuttavia, per poter avere un prodotto che possa potenzialmente competere nel mercato, è necessario ottimizzare ulteriormente i processi di filatura e di stampa 3D.

6. Bibliografia e sitografia

- [1] Sito web di Statista, <https://www.statista.com/statistics/1114375/wearing-a-face-mask-outside-in-european-countries/>, [online] marzo 2021.
- [2] Gruppo di Lavoro ISS Ambiente e Rifiuti. *Indicazioni ad interim sulla gestione e smaltimento di mascherine e guanti monouso provenienti da utilizzo domestico e non domestico. Versione del 18 maggio 2020*. Roma: Istituto Superiore di Sanità. 2020.
- [3] Battezzatore D., Cravero F., Frache A. "Is it Possible to Mechanical Recycle the Materials of the Disposable Filtering Masks?" *Polymers*. 2020; 12(11):2726.
- [4] Bertolino M., Frache A., Arrigo R. *Sviluppo Di Formulazioni a Base Polipropilene Con Funzionalità Di Ritardo Alla Fiamma per Stampa 3D = Development of Polypropylene-based Formulations with Flame Retardant Functionality for 3D Printing*. 2019.
- [5] Bernagozzi G., Frache A., Arrigo R. *Sviluppo Di Formulazioni a Base Polipropilene Contendenti Cariche Inorganiche per Stampa 3D: Studio Del Comportamento Reologico E Delle Proprietà Meccaniche = Development of Polypropylene-based Formulations with Inorganic Fillers for 3D Printing: Study of Rheological Behaviour and Mechanical Properties*. 2021.
- [6] Armentano I., Barbanera M., Carota E., Crognale S., Marconi M., Rossi S., Rubino G., Scungio, M., Taborri J., and Calabrò G. "Polymer Materials for Respiratory Protection: Processing, End Use, and Testing Methods." *ACS Applied Polymer Materials*. 2021; 3(2):531-48.
- [7] Rubio-Romero J., Pardo-Ferreira M., Torrecilla-García J., Calero-Castro S. "Disposable Masks: Disinfection and Sterilization for Reuse, and Non-certified Manufacturing, in the Face of Shortages during the COVID-19 Pandemic." *Safety Science*. 2020; 129:104830.
- [8] Sito web di 3M Italia, https://www.3mitalia.it/3M/it_IT/azienda-it/tutti-prodotti-3m/?N=5002385+8709322+8711017+8711405+8720539+8720542&rt=r3, [online] aprile 2021.
- [9] Drabek J., Zatloukal M. "Meltblown Technology for Production of Polymeric Microfibers/nanofibers: A Review." *Physics of Fluids*, 2019; 31(9):91301.
- [10] Choi S., Jeon H., Jang M., Kim H., Shin G., Koo J. M., Lee M., Sung H. K., Eom Y., Yang H., Jegal, J., Park J., Oh D.X., and Hwang S. Y. "Biodegradable, Efficient, and Breathable Multi-Use Face Mask Filter." *Advanced Science*, 2021; 8.6:2003155-N/a.

- [11] Muthu S. S., Li Y., Hu J.Y., and Mok P.Y. "Quantification of Environmental Impact and Ecological Sustainability for Textile Fibres." *Ecological Indicators*, 2012; 13.1:66-74.
- [12] Hartanto B. W., and Mayasari D. S. "Environmentally Friendly Non-medical Mask: An Attempt to Reduce the Environmental Impact from Used Masks during COVID 19 Pandemic." *The Science of the Total Environment*, 2021; 760:144143.
- [13] Narita N., Sagisaka M. and Inaba A. "Life cycle inventory analysis of co2 emissions manufacturing commodity plastics in japan." *Int J LCA*, 2002; 7:277-282.
- [14] Lalegani D., Mohammadreza M. A., Mohd K. A., and Hatami S. "An Overview of Fused Deposition Modeling (FDM): Research, Development and Process Optimisation." *Rapid Prototyping Journal*; 2021, Ahead-of-print.
- [15] Spörk M., Savandaiah C., Arbeiter F., Schuschnigg S., Holzer C. "Properties Of Glass Filled Polypropylene For Fused Filament Fabrication." *SPE ANTEC Anaheim*; 2017, 105-111.
- [16] Cress A. K., Huynh J., Anderson E. H., O'neill R., Schneider Y., and Keleş, Ö. "Effect of Recycling on the Mechanical Behavior and Structure of Additively Manufactured Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS)." *Journal of Cleaner Production*; 2021, 279:123689.
- [17] Zander N. E., Gillan M., Burckhard Z., and Gardea F. "Recycled Polypropylene Blends as Novel 3D Printing Materials." *Additive Manufacturing*; 2019, 25:122-30.
- [18] Sito web di Filamentive, <https://www.filamentive.com/shop/>, [online] giugno 2021.
- [19] Sito web di Plastore, https://plastore.it/cgi2018/file818/1399_pp%20isplen%20pb170g2m.pdf, [online] maggio 2021.
- [20] Sito web di Treed Filaments, <https://treedfilaments.com/3d-printing-filaments/polypropylene/>, [online] maggio 2021.
- [21] Filippone G., Carroccio S.C., Mendichi R., Gioiella L., Dintcheva N. T., and Gambarotti C. "Time-resolved Rheology as a Tool to Monitor the Progress of Polymer Degradation in the Melt State – Part I: Thermal and Thermo-oxidative Degradation of Polyamide 11." *Polymer (Guilford)*; 2015, 72:134-41.

Ringraziamenti

Ringrazio il professore Frache, che mi ha dato l'opportunità di lavorare su un argomento tanto attuale quanto, a mio avviso, importante. I miei ringraziamenti vanno anche a tutti i lavoratori della sede di Alessandria, in particolare il professore Battezzore e le ricercatrici Cravero e Bernagozzi, che mi hanno guidato ed insegnato molto in questi mesi passati.

Un grazie speciale alla mia famiglia, ai miei genitori per avermi sempre sostenuto ed a mio fratello per aver condiviso con me tutte le gioie e i dolori di questo percorso.

Grazie ai miei amici, soprattutto ai ragazzi della "Repubblica", che sono sempre stati con me sin dai tempi del liceo (in un modo o in un altro).

L'ultimo anno è stato molto difficile per me, ma questo vale un po' per tutti. Oggi più che mai il futuro è un'incognita, ma sono pronto per quello che verrà.

Questo posto mi ha cambiato, credo in meglio.