



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Processi di stampa 3D per materiali a base di polipropilene riciclato e miscele di biopolimeri

Relatori

Prof.ssa Arrigo Rossella
Prof. Frache Alberto
Ing. Severini Alessandro

Candidato

Seira Silvio

Sommario

1. Stato dell'Arte	4
1.1 Additive manufacturing	4
1.1.1 Componente Ambientale	7
1.2 Fused Deposition Modeling	7
1.3 Riciclati per FDM	9
1.3.1 Polipropilene	10
1.3.2 Polipropilene Riciclato	11
1.4 Biopolimeri per FDM	12
1.4.1 PLA	15
1.4.2 PBS	15
1.4.3 PHB	16
1.5 Blend PLA/PBS	17
1.6 Effetto delle NanoClay sul Blend PLA/ABS	18
1.7 Blend PLA/PBAT	19
2 PARTE SPERIMENTALE	21
2.1 MATERIALI	21
2.1.1 Materiali a base PP	21
2.1.2 Materiali Biopolimerici	21
2.1.2.1 PLA	21
2.1.2.2 PBS	22
2.1.2.3 PHB	22
2.2 Macchinari Utilizzati per la fase di compounding	23
2.2.1 Estrusore Co-Rotante	23
2.2.2 Sistema di Raffreddamento ad Acqua e taglierina	23
2.3 Macchinari per la formatura del Filamento	24
2.3.1 Evo FelFil	25
2.3.2 Spooler	25
2.3.3 Essiccatore	26
2.3.4 Programma utilizzato per stampante 3D	26
2.4 Stampante Prusa mk2	28
2.5 Macchinari utilizzati per le caratterizzazioni dei materiali	28
2.5.1 Caratterizzazione Reologia	28
2.5.1.1 Pressa a piatti caldi	28
2.5.1.2 Caratterizzazione Reometro Rotazionale	29
2.5.2 Caratterizzazione Meccanica – Prova di Trazione	30

2.5.3	Caratterizzazione Termica - DSC.....	32
2.5.4	Caratterizzazione Morfologica – SEM.....	32
2.6	Processi di compounding, Formazione del filamento e stampa 3D	34
2.6.1	Compounding	35
2.6.1.1	Parametri di processing per i materiali a base PP	35
2.6.1.2	Parametri di processing per i materiali Biopolimerici	36
2.6.2	Injection Moulding.....	37
2.6.3	Provini IM	39
3.	Risultati.....	40
3.1	Caratterizzazioni	40
3.1.1	Comportamento Reologico	40
3.1.1.1	Materiali a base PP	40
3.1.1.1.1	Considerazioni a base PP	42
3.1.1.2	Materiali Biopolimerici	44
3.1.1.2.1	Considerazione Biopolimeri.....	47
3.1.2	DSC.....	48
3.1.2.1	Materiali a base PP	49
3.1.2.2	Materiali biopolimerici	50
3.1.3	Prova di Trazione Injection Moulding.....	51
3.1.3.1	Materiali a base PP	51
3.1.3.1.1	Considerazioni sulle prove di trazione su materiali a base PP	53
3.1.3.2	Materiali Biopolimerici	54
3.1.3.2.1	Considerazioni sulle prove di trazione su biopolimeri	57
3.2	Processo per ottenimento del filamento	58
3.2.1.1	Materiali a base PP	58
3.2.1.2	Materiali Biopolimerici	59
3.3	Stampa 3D	62
3.3.1	Ottimizzazione per ossi di cane	63
3.3.1.1	Materiali a base PP	63
3.3.1.2	Materiali Biopolimerici	65
3.3.2	Prove di trazione per 3DP	68
3.3.2.1	Materiali a base PP	68
3.3.2.2	Materiali Biopolimerici	80
4.	Conclusioni	88
5.	Bibliografia	89

1. Stato dell'Arte

1.1 Additive manufacturing

Le tecnologie di additive manufacturing (AM) sono delle tecniche di formatura che permettono di costruire parti e oggetti grazie alla sovrapposizione successiva di strati di materiale, a partire da un modello digitale dell'oggetto da produrre. La progettazione del componente viene quindi eseguita tramite programmi di design che permettono di ottenere e ideare anche forme complesse al computer tramite un file CAD. Le tecnologie AM permettono di utilizzare una grande varietà di materiali di diverso tipo, rendendo la formatura di oggetti accessibile a tutti; ovviamente la risoluzione e l'utilizzabilità dell'oggetto finale dipende fortemente dalla qualità del macchinario utilizzato e dall'accuratezza del processo di ottimizzazione delle variabili operative. Le tipologie di materiali possono essere di vari tipi: materiali compositi, ceramici, polimerici, cibi, argille, metalli, tessuti organici etc.[1]

Esistono varie tipologie di tecnologie AM che si differenziano nel processo di formatura Figura 1.1; le più comunemente utilizzate sono elencate di seguito:

- Powder Bed Fusion
- Material Jetting,
- Directed Energy Deposition ,
- Binder Jetting,
- Material Extrusion ,
- Vat Photopolimerization ,
- Sheet Lamination
- 3D Printing (3DP)

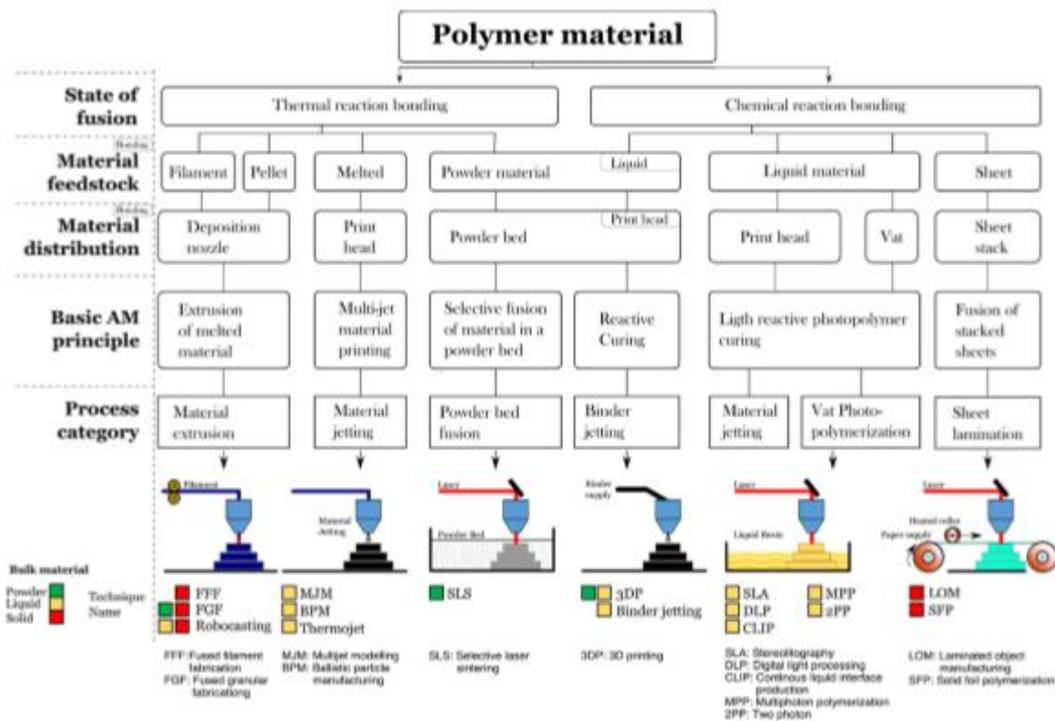


Figura 1.1. Immagine che riassume le principali tecniche per AM

Fino ad oggi ci sono stati grandi progressi nel riciclo di materiali, sia riguardo alle procedure, sia riguardo alla sicurezza degli stessi operatori che le realizzano. Inoltre, il riciclo dei materiali costituenti gli oggetti è sotto osservazione e studiato sia a livello scientifico, governativo, industriale ma anche sociale. La tecnica AM permette di avere una metodologia sostenibile per la progettazione e formatura di oggetti. Infatti, gli studi sono diretti verso il miglioramento dell'efficienza della tecnica per minimizzare gli sprechi e gli utilizzi di energia, essendo queste tecniche ormai consolidate. Infatti, esiste una grande letteratura di documentazione per quanto riguarda questa tecnica (redazione di articoli, revisione di conferenze, conference paper o articoli di ricerca). Gli oggetti prodotti possono essere di varie tipologie e possono essere parti elettroniche, edili, turbine, organi viventi, oggetti di arte, robot, scudi elettro-magnetici o oggettistica.

Uno dei criteri più importanti per la sostenibilità ed usabilità è l'impatto ambientale della tecnologia. Esiste infatti un parametro che viene sempre più utilizzato, esso correla il processo e il carico ambientale e viene definito come Life Cycle Analysis (LCA). Tramite il parametro LCA è possibile identificare e quantificare l'energia ma anche il materiale utilizzato e relazionarlo con le emissioni rilasciate nell'ambiente per determinare l'impatto ambientale ed ottenere quindi strategie più efficienti per il miglioramento. Questo parametro, inoltre, prende in considerazione tutti i materiali puri (raw), servizi ausiliari e scorie generate dal processo di produzione. È quindi un parametro importante da controllare per il miglioramento delle performance ambientali.

Gli sforzi di ricerca sono stati concentrati per riuscire ad ottenere oggetti da materiali di riciclo per AM quali materiali plastici, metallici, polimerici e compositi. [2]

I materiali plastici vengono riutilizzati da rigenerazione di oggetti arrivati al fine di prima vita per produrre nuovi prodotti. Uno dei materiali più famosi è il PLA, il quale viene ad esempio riciclato da oggetti in PLA puro e ri-estruso per ottenere fili compatibili con la tecnica 3DP. Ovviamente le proprietà del PLA riciclato rispetto a quello puro sono diverse ma esistono già varie proposte per migliorare le proprietà dell'r-PLA come l'aggiunta di un altro polimero come l'ABS (Acirilo-Nitrile Butadiene-Stirene), PA (Poli Ammidi) o il PET (Poli-Etilen-Tereftalato).[2]

Di seguito elenco brevemente le tipologie di materiali utilizzati per la tecnica FDM. In figura 1.2 è presente una panoramica dei materiali utilizzati.

I metalli possiedono una grande riciclabilità; infatti, basta una fase di separazione con successiva rifusione. Recentemente esistono studi eseguiti sugli effetti di riciclabilità del titanio. Molti metalli possono essere utilizzati per applicazioni in ambito 3DP come le leghe al Nickel, Allumini, Rame, Magnesio o il cosiddetto acciaio inossidabile. Esistono studi anche per metalli rari come l'r-Samarium o il Neodymium che vengono utilizzati per la produzione di filamenti magnetici per 3DP di magneti permanenti. [2]

La caratteristica principale e più importante dei materiali ceramici è la loro possibilità di utilizzo a temperature alle quali sia metalli che polimeri non possono essere usati grazie alla loro elevata resistenza termica, come ad esempio in Guided transmission lightwaves. In ambito di ricerca esiste letteratura che relaziona le proprietà dell'oggetto finito che è stato stampato secondo la tecnica 3DP di vetro puro e di vetro riciclato.

I materiali compositi vengono utilizzati come sostituti di materiali ceramici e metallici e hanno la particolarità di poter ottenere proprietà migliori rispetto al semplice materiale ceramico o metallico. Infatti, in generale tramite l'utilizzo di compositi è possibile ottenere una maggiore qualità, una più lunga vita di utilizzo, migliori proprietà meccaniche, abbassamento del peso, minore manutenzione e un processo di riciclo più favorevole. Un esempio di materiale composito è l'utilizzo di fibre (CF) o nanotubi (CT) di carbonio all'interno di varie matrici polimeriche come PLA e ABS, oppure l'utilizzo di fibre di carburo di silicio (SiC) o Allumina (Al₂O₃) in matrice di PoliEtilene ad alto peso molecolare (HDPE).[2]

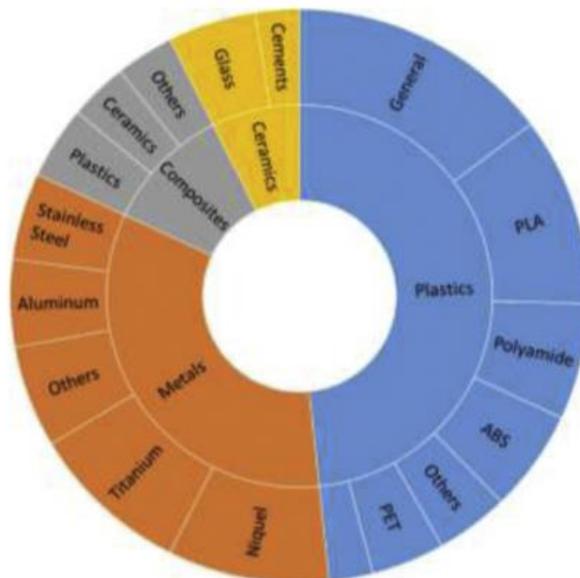


Figura 1.2 – Tipi di materiali ingegneristici presenti in riviste che discutono la sostenibilità della tecnica AM

1.1.1 Componente Ambientale

Come anticipato precedentemente la componente di carico ambientale dovuta al processo è un parametro al giorno d'oggi essenziale da tenere sotto controllo; infatti, la tecnica 3DP ha mostrato una netta riduzione del carico ambientale rispetto ad altre tecniche. In particolar modo permette una riduzione dell'utilizzo di energia, di materiale e anche una riduzione delle scorie prodotte.

Recenti studi hanno mostrato che è da tenere sotto controllo la tossicità di alcuni materiali durante il processo di produzione per 3DP. Infatti, materiali come il PLA, ABS e Nylon hanno la tendenza a formare composti organici volatili come Stirene, Ciclo-Esanone, Butanolo ed Etil-Benzene che possono produrre un rischio per la salute. Lo Stirene, infatti, è classificato come elemento cancerogeno dall' International Agency for Research on Cancer.

La velocità di emissione di particelle ultrafini durante il 3DP dipende dalla temperatura dell'ugello di estrusione, infatti all'aumentare della temperatura aumenta l'emissione. È stato notato che il tasso di emissione dell'ABS è un ordine di grandezza superiore rispetto al PLA. La sicurezza degli operatori viene garantita, quindi, con la qualità della stampante; infatti, le emissioni sono più concentrate durante lo spegnimento della stampante stessa e la rimozione dell'oggetto. La grandezza delle particelle rilasciate è dell'ordine di 30 nm per l'ABS, mentre dell'ordine di 100 nm per il PLA. La quantità dipende da vari fattori quali la geometria dell'oggetto, parametri di costruzione, presenza di coloranti e le caratteristiche del materiale. L'emissione di particelle diminuisce del 75% se la piattaforma e l'estrusore vengono riscaldati esternamente. L'inalazione delle particelle emesse da filamenti di ABS può causare problemi infiammatori a livello cardiovascolare e polmonare fino a colpi d'asma e ipertensione acuta.

Esistono studi sugli animali che riguardano l'inalazione di queste polveri che, si è visto, possono causare anche un aumento fino al 12% della pressione sanguigna media causando problemi a livello circolatorio. Una delle soluzioni più semplici a questi problemi è ovviamente l'utilizzo della stampante in ambiente ampio e ben areato.[3]

1.2 Fused Deposition Modeling

Il processo FDM (Fused Deposition Modeling) è una tecnica di fabbricazione additiva (AM) che è stata inventata negli anni '90 ed è diventata un processo di formatura per materiali termoplastici molto efficace e diffuso. Concettualmente tramite questa tecnica si forma il prodotto finale a strati tramite deposizione del materiale fuso sul piatto di stampa come se si "scrivesse" a strati l'oggetto utilizzando il materiale come inchiostro. Tramite questa tecnica è diventato possibile produrre oggetti sia di uso quotidiano che di uso specifico. In figura 1.3 viene riassunto il metodo di funzionamento visivamente.[4]

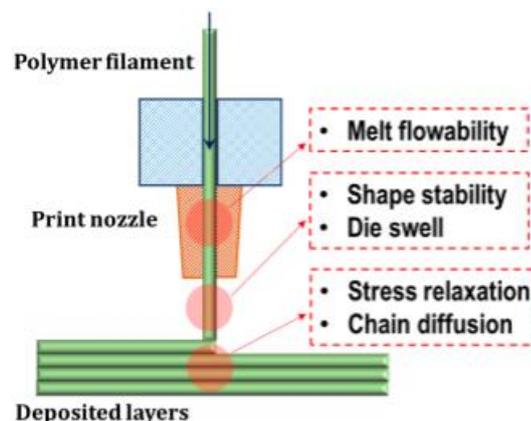


Figura 1.3- Immagine che sintetizza il funzionamento della stampante per FDM e le proprietà richieste dalla tecnica FDM

Il principio di funzionamento consiste nel riscaldamento di un filamento di materiale polimerico che viene inserito nella parte alta della figura 1.3; quindi, tramite un sistema di rulli viene spinto verso il basso, cioè verso il sistema di riscaldamento. Le principali stampanti 3D presentano un diametro del filamento minimo e massimo per poter essere agganciato al sistema di trazione e tirato; infatti, dimensioni superiori ai 2 mm non entrano nel sistema di trazione mentre dimensioni inferiori ai 1 mm non permettono l'ancoraggio dei rulli di trasporto al filamento. Il filamento, arrivato alla camera di fusione, viene riscaldato tramite un sistema di riscaldamento e rammollisce. La pressione del filo sulla testa fa sì che lo stesso venga estruso da un ugello, occorre quindi avere un'alimentazione capace di generare una pressione significativa per poter estrarre il polimero tramite l'ugello, l'importanza dello studio sulle caratteristiche reologiche alle altre frequenze è quindi essenziale. L'ugello può essere di varie dimensioni in base alle richieste di precisione della stampa e muovendosi sugli assi x e y del piano di stampa (Bed) deposita il materiale sotto forma di filamento fuso formando così il primo layer dell'oggetto. Ultimato il primo layer, il sistema di traslazione lungo l'asse z permette di aumentare l'altezza della stampante 3D per la deposizione del secondo strato secondo la stessa metodologia del primo, seguendo il pattern del file di stampa. L'oggetto viene formato per costruzione di strati l'uno sull'altro fino al completamento. Questa metodologia di formazione dell'oggetto layer-by-layer offre l'opportunità di produrre parti anche di geometrie complesse o produrre pezzi singoli che possono essere agganciati per incastro.[4][6]

Esistono due principali categorie di stampanti 3D:

- Stampanti cosiddette ' low cost' che presentano prestazioni limitate e non sono testate e certificate secondo normative. Questa tipologia di macchine è considerata amatoriale ed è accessibile a tutti sia per quanto riguarda il costo che l'utilizzo. La qualità della stampa può essere piuttosto imprecisa.
- Stampanti cosiddette ' professionali' per uso industriale o professionale con prestazioni e caratteristiche per materiali certificate e normative. Questo tipo di macchinari permette la formazione di oggetti funzionali e definitivi.

I materiali polimerici utilizzati per questo tipo di processo richiedono alcune caratteristiche per poter essere utilizzati. Infatti; a) Durante il riscaldamento non devono andare incontro a degradazione termica, b) Devono poter essere estrusi con facilità, c) Buona adesione al piatto di stampa (Letto di stampa) e a sé stessi, d) La termo-plasticità del filamento deve permettere la fusione dei filamenti contigui e il conseguente ancoraggio delle righe di scrittura l'una con l'altra.

Inoltre, i polimeri sono isolanti e pertanto la camera di riscaldamento della stampante 3D deve essere sufficientemente piccola in modo da permettere di avere una temperatura omogenea per permettere al materiale di cambiare comodamente stato. Inoltre, la fluidità del polimero è molto importante. Infatti, il riempimento e la capacità di coprire le parti irregolari sottostanti dipendono dalla sua fluidità e quindi dalle proprietà reologiche.

Mentre il polimero fuso esce dall'ugello vede la parte più esterna si raffredda più rapidamente della parte interna. Infatti, sulla superficie del filamento la temperatura scende sotto la temperatura di transizione vetrosa e questo potrebbe essere un rischio perché se il materiale si raffredda troppo rapidamente è possibile la formazione di croste solide sulla parete esterna e questo crea problematiche di ritiro, di solidificazione e densificazione.

Altra considerazione da fare è la qualità del filamento, che infatti richiede di avere alcune caratteristiche:

- Il filamento deve essere dimensionalmente stabile, sia per quanto riguarda le richieste di diametro (attorno ai 1.70 mm), sia superficialmente deve essere il più liscio e con dimensione diametrale costante.
- Poter essere maneggiato comodamente senza portare a rottura (materiale duttile)

- Assenza di vuoti all'interno del filamento come bolle dovute ad un'essiccazione inefficiente o formazione di composti volatili come durante le degradazioni.

Studi hanno mostrato che le parti stampate in 3DP e tramite injection moulding posseggono proprietà differenti, in particolar modo è stata notata in alcuni studi una diminuzione delle proprietà meccaniche degli oggetti stampati in 3DP. Questo fatto è stato attribuito alla presenza di vuoti dovuti al pattern seguito dalla stampa 3D, e risulta quindi in una diminuzione delle proprietà meccaniche rispetto ai pezzi pieni stampati per injection moulding. Inoltre, il test di trazione è molto sensibile ai difetti, come vuoti e agli angoli di stampa. Dato che non è sempre possibile avere un uniforme trasferimento degli sforzi si creano piccole cricche anche a carichi inferiori che successivamente propagheranno arrivando a rottura precoce. [4][5]

1.3 Riciclati per FDM

I materiali polimerici offrono una grande varietà di proprietà meccaniche e chimiche che se utilizzate nelle corrette applicazioni risultano essere molto utili. Al giorno d'oggi il riciclo per quanto riguarda i materiali polimerici sta diventando sempre più comune; infatti, il riciclo è attorno al 14 wt% a livello globale mentre 32.5 wt% a livello europeo.

Esistono due differenti tipologie di economia per quanto riguarda il riciclo:

- La cosiddetta economia lineare che utilizza il metodo 'take, make, dispose' dove le materie prime vengono utilizzate per produrre nuovi oggetti e una volta arrivati a fine vita vengono semplicemente buttati
- La cosiddetta economia circolare che invece punta a riutilizzare i materiali costituenti gli oggetti al fine vita e ri-lavorarli per poterli riciclare e riutilizzare nuovamente

Ovviamente la differenza principale dei due sistemi è la quantità di scorie prodotte che incidono negativamente sull'ambiente. L'AM quindi è un'ottima soluzione per risolvere questo problema e cercare di dirigere il mercato e l'economia verso la soluzione circolare più 'eco-friendly'. Una strategia efficace è inoltre riuscire ad aumentare efficienza di questa tecnica creando una rete locale di produzione e di riciclo dei materiali, così da diminuire i costi di trasporto e stoccaggio. [6]

L'approccio di riciclo può essere di varie tipologie, infatti esiste il riciclo cosiddetto primario, secondario, terziario e quaternario:

- Il riciclo primario e secondario sono processi di trattamenti fisici e meccanici che permettono di riprocessare i materiali plastici in nuovi prodotti con caratteristiche molto simili (primario) o inferiori (secondario).
- Il riciclo terziario è un processo che permette di ricavare costituenti chimici da rifiuti polimerici, mentre il quaternario è generazione di energia dalla combustione del materiale. Naturalmente il riciclo quaternario è una cosiddetta 'ultima spiaggia' per il riciclo e viene effettuato se non è possibile trattare il materiale per ottenere un altro tipo di riciclo.

In maniera generale gli step di riciclo si possono suddividere in separazione da elementi estranei, decontaminazione, riduzione delle dimensioni, rifusione e produzione di nuovi oggetti. [6]

In modo più preciso le fasi di riciclo meccanico possono essere suddivise ulteriormente in:

- Stoccaggio a secco o in umido in cosiddetti 'BigBags' dei pellet di materiale
- Trasporto meccanico tramite l'utilizzo di nastri o fluido come mezzo di trasporto
- Macinatura ad impatto (per materiali fragili) o per taglio (per materiali duttili) . In questa fase occorre scegliere la dimensione media ottimale delle particelle per il riciclo
- Vagliatura /setacciatura

- Separazione dagli elementi estranei mediante: flottazione/idrociclone (densità), colore (spettroscopia, ricordare che il colore nero non è visibile), manuale tramite l'utilizzo di operatori o per proprietà magnetiche
- Lavaggio da elementi estranei ed asciugatura
- Condizionamento che porta ad agglomerazione tramite dischi di densificazione o compressione

Ci sono delle particolarità da tenere sotto controllo durante questa fase; infatti, ogni materiale polimerico ha delle caratteristiche specifiche per essere ritrattato e riciclato. La degradazione plastica dei materiali è un parametro essenziale da controllare durante la fase di separazione e rifusione e spesso richiede metodologie e considerazioni complesse. [7] Alcuni materiali polimerici presentano difficoltà ad essere riprocessati come il PS espanso (Polistirene o 'Polistirolo') per la troppo bassa densità che rende i costi ausiliari come il trasporto fortemente impattanti sui costi totali di riciclo.

Altro problema da affrontare è la forma in cui i materiali sono disposti a formare l'oggetto come, ad esempio, i film sottili multi layer che rende difficoltosa la separazione dagli altri elementi. Lo step di separazione di oggetti formati da diversi materiali è un fattore discriminante per la riproducibilità ed economicità del processo. Infatti, la separazione di strutture flessibili laminate non è economicamente sostenibile. Inoltre, questo tipo di strutture presenta molte eterogeneità che rendono difficoltosa un'efficiente separazione. In questo caso, ad esempio, è preferibile un approccio chimico che permette di avere una separazione e dissoluzione selettiva. [6] [7]

1.3.1 Polipropilene

Il PoliPropilene utilizzato per questo lavoro di tesi è un PP-Copo che viene denominato come ISPLEN[®] PB 170 G2M. In figura 1.4 è mostrata la formula chimica generale del polipropilene.

Il polipropilene più usato a livello industriale è il polimero isotattico per elevato carico rottura bassa densità buona resistenza termica e all'abrasione, mentre il tattico ha un comportamento molto più gommoso e non interessa a livello industriale od ingegneristico per le scarse proprietà meccaniche.

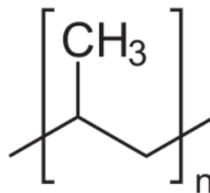


Figura 1.4 – Formula chimica del PoliPropilene

Per quanto riguarda il PP esiste letteratura che riporta le difficoltà e caratteristiche di questo materiale per la fase di 3DP da affrontare. Infatti, questo polimero, secondo studi reologici mostrati in figura 1.5, ha un comportamento Newtoniano per bassi valori di frequenza di oscillazione e presenta un Plateau fino a valori molto bassi di velocità angolare pari a zero (ad esempio in condizioni sia da depositato che da estrusore fermo). Il modulo della viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura. Questo implica che anche in assenza di sforzo di taglio il polimero tenda a colare e perdere la propria forma (di filamento estruso dalla stampante 3D). Per evitare il fenomeno di colatura è necessario riuscire ad ottenere un valore alto di yield stress (aumento della viscosità per bassi shear rate) ed un forte shear thinning (assottigliamento per effetto di taglio ad alti shear rate). Infatti, queste due caratteristiche permettono di ottenere: nel primo caso un aumento della viscosità a valori bassi o nulli della velocità angolare per la formazione di un simil network tra le macromolecole ed aumentare la stabilità dimensionale, mentre nel secondo una facilità di estrusione dovuta alla riduzione della viscosità per riarrangiamento delle macromolecole in direzione dello sforzo applicato per valori alti di velocità

angolare. Altra problematica relativa del PP è il suo ‘volumetric shrinkage’ ossia la sua capacità di restringersi durante la solidificazione. Questo crea problemi perché durante la stampa il pezzo tende ad imbarcarsi (effetto cosiddetto di warping) perdendo la sua stabilità dimensionale fino a distacco degli strati tra di essi e rottura del pezzo. Lo stesso problema è riscontrabile durante l’estrusione del PP per la formazione dei filamenti, infatti durante questa fase è comune la formazione di ovalizzazioni del filamento dovute alla parte cristallina del materiale polimerico. È possibile ridurre il rischio tramite la diminuzione della parte cristallina o un raffreddamento più omogeneo e lineare della parte esterna e interna del filamento.[8][9]

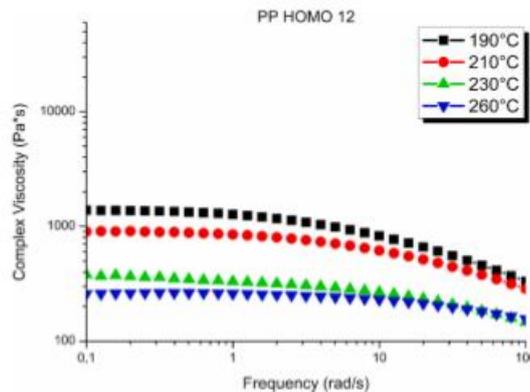


Figura 1.5- Curve reologiche ottenute di PP HOMO 12 eseguite a diverse temperature

1.3.2 Polipropilene Riciclato

Il polipropilene in fase di riciclo deve essere stabilizzato, richiede quindi l’aggiunta di uno stabilizzante per limitare la degradazione durante riciclo. Inoltre, è importante controllare la segregazione degli additivi stabilizzanti per evitare la formazione di agglomerati. La fase di riciclo, soprattutto se meccanico, porta una diminuzione visibile delle proprietà meccaniche. Questo a causa della fase di macinatura dove il materiale viene sottoposto a sforzi che portano la rottura delle catene polimeriche e diminuzione del peso molecolare medio che porta a modifica delle proprietà meccaniche. Le immagini (figura 1.6 e 1.7) riportate in seguito si riferiscono a grafici che mostrano la modifica di proprietà in base al numero di cicli di estrusione e injection moulding subiti. Come si può notare dalle immagini, il PP riciclato possiede peso molecolare, modulo elastico e allungamento a rottura ridotti rispetto al valore iniziale sia se riestruso o rilavorato per injection moulding. Il modulo elastico tramite estrusione aumenta perché durante la fase di estrusione viene prodotto un flusso elongazionale mentre il polimero fuso esce dall’ugello, e di conseguenza tende ad allineare le catene e favorire la formazione di zone cristalline che aumentano il modulo. Figura 1.8. [6]

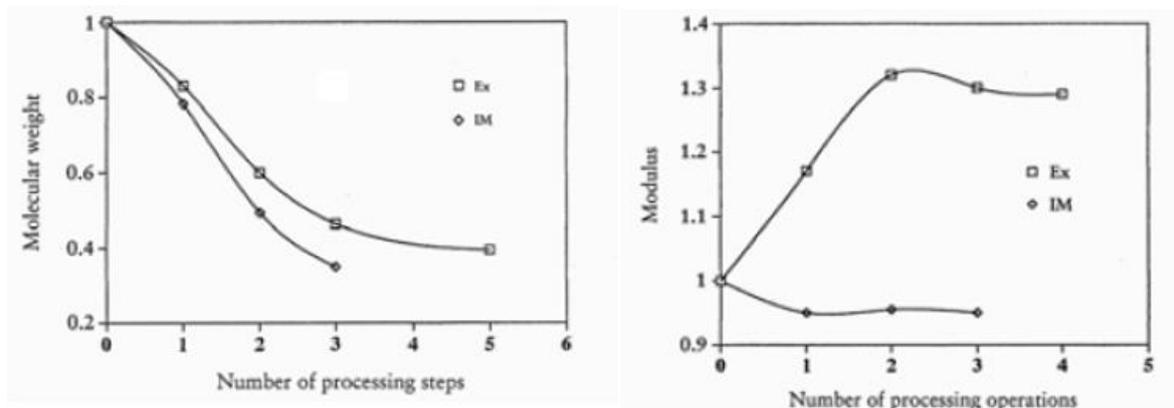


Figura 1.6- Curva relativa alla modifica del PM relativa al numero di cicli di estrusione ed injection moulding a sinistra, mentre la curva a destra si riferisce alla modifica del modulo elastico

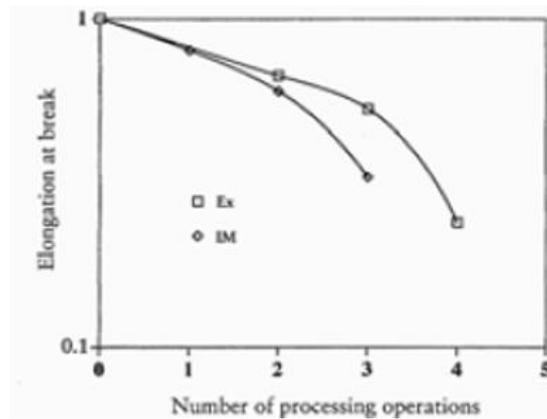


Figura 1.7- Curva della modifica dell'allungamento a rottura relativa al numero di cicli di estrusione ed injection moulding

1.4 Biopolimeri per FDM

I materiali plastici vengono riutilizzati da rigenerazione di oggetti arrivati al fine di prima vita per produrre nuovi prodotti. Uno dei materiali biopolimerici più famosi è il PLA, il quale viene anche riciclato da oggetti in PLA, riestruso per ottenere fili compatibili con la tecnica 3DP. Ovviamente le proprietà del PLA riciclato rispetto a quello puro sono diverse ma esistono già varie proposte per migliorare le proprietà dell'r-PLA come l'aggiunta di un altro polimero come l'ABS (Acrilo-Nitrile Butadiene-Stirene), PA (Poli Ammidi) o il PET (Poli-Etilen-Tereftalato). [2]

La tecnica FDM di biopolimeri è una tecnica di stereolitografia promettente che ha avuto un rivoluzionario impatto sulla produzione e fabbricazione di prodotti in vari settori dell'economia come la medicina, healthcare, automotive, aerospaziale, tessuti, architettura, cibo etc.

Di seguito verranno elencati alcuni settori dell'economia dove l'uso di biopolimeri sta aumentando grazie all'utilizzo della FDM. In figura 1.8 è rappresentato un grafico che riassume le strategie per lavorare materiali da fonti naturali.

-Settore medico e farmaceutico

La tecnica FDM offre numerosi vantaggi nel settore medico, poiché rende possibile produrre parti mediche specifiche per pazienti e prodotti medicali cosiddetti 'custom-made'. Naturalmente questi tipi di impianti devono seguire alcuni requisiti di condizioni fisiologiche e interazioni associate all'ambiente locale del corpo dove vengono utilizzate.

La biocompatibilità è un requisito fondamentale, infatti, le parti stampate in 3D devono essere biocompatibili per tessuti e cellule del paziente. Esistono test in vitro per verificare la biocompatibilità che si possono riassumere in controllo dei danni prodotti sul DNA, citotossicità e proliferazione delle cellule.

-Settore alimentare

La fabbricazione di cibi tramite 3DP è relativamente nuova, infatti rende possibile ottenere una customizzazione della forma, colore, texture, consistenza e sapore. Alcuni biomateriali come, ad esempio, l'emicellulosa mostrano non tossicità, costruibilità e bioattività. Il processamento dei materiali è differente; in questo caso, infatti alcuni materiali possono essere estrusi in modo diretto (idrogel, glassa per torta o cioccolato) mentre invece altri devono essere processati da polveri o slurry (verdura, riso).

Da notare come i biopolimeri sotto forma di idrogel o slurry con comportamento di shear shrinking (contrazione per effetto di taglio) risultano essere buoni per l'estrusione perché posseggono bassi valori di viscosità e modulo elastico sotto stress di taglio.

-Textile

Al giorno d'oggi è possibile produrre interi oggetti indossabili di materiali biopolimerici, alcuni esempi possono essere scarpe e vestiti. I requisiti per questo tipo di applicazioni sono buona flessibilità, confort, resilienza, buona resistenza a trazione e bellezza. In ogni caso è possibile migliorare alcune di queste proprietà ingegneristiche tramite l'utilizzo di diverse geometrie di costruzione dell'abito. Inoltre, è possibile realizzare tessuti intelligenti che possono essere applicati in vari campi come l'elettronica indossabile, comunicazioni ad alta velocità, protezione antincendio, protezione aerospaziale, sport o in ambito militare.

-Cellulosa

Esiste letteratura che considera la cellulosa come materiale stampabile in 3DP. La cellulosa è un polisaccaride omogeneo che possiede un network intra ed intermolecolare di idrogel. Ciò è dovuto alla presenza di legami ad idrogeno e alla parte cristallina del materiale che però rende difficile la sua dissoluzione in molti solventi. La sua rigidità è dovuta all'abbondanza di legami ad idrogeno che rendono la cellulosa di difficile utilizzo, ma studi hanno mostrato che tramite funzionalizzazione e modifica chimica è possibile migliorare questo aspetto negativo. In particolar modo è possibile utilizzare un processo di esterificazione, ossidazione selettiva, copolimerizzazione o cross linking intermolecolare per diminuire la presenza di legami H.

Altro problema riscontrato per quanto riguarda la cellulosa è la sua scarsa compatibilità e adesione interfacciale, ma studi hanno mostrato che formando un blend polimerico insieme al PLA è possibile ottenere proprietà meccaniche migliori rispetto al puro PLA. Come blend polimerico buono per la stampante 3D e molto promettente esiste anche l'emicellulosa assieme al PLA di varie composizioni fino al 25wt%.

-BioMasse

La grande quantità di alghe e biomasse marine rende questo settore molto promettente e sottovalutato ma vari studi mostrano che lo svantaggio principale è la longevità dei componenti formati tramite 3DP di questi materiali. Infatti, la povera integrità strutturale a lungo termine, le basse proprietà meccaniche, la non controllabile cinetica di degradazione e le proprietà bioinerti di materiali derivati da biomasse rendono questa categoria di materiali ancora in fase di studio. Esistono però proposte in fase di studio per ovviare a questi problemi.

-Sfide

Le sfide per il futuro sono quindi trovare delle tecniche per migliorare la stampabilità FDM di questi materiali mantenendo gli standard di sicurezza per gli operatori. L'obiettivo per il futuro è quindi trovare un buon compromesso tra richieste tecniche dei diversi campi di applicazione, stampabilità, proprietà fisico-chimiche-biologiche.

Un'applicazione interessante futura è l'utilizzo della 3D bioprinting per produrre tessuti attivi vascolarizzati, oppure stampare in situ impianti di organi viventi.

Gli sforzi di ricerche future dovranno quindi focalizzarsi su:

- Miglioramento di sistemi di solventi capaci di dissolvere o disperdere i biopolimeri non degradando le cellule dove è stato inserito l'impianto (cells friendly)
- Manipolazione di multipli biopolimeri e incorporamento di differenti biomolecole per la formazione di materiali compositi
- Incorporamento di componenti responsivi a stimoli esterni fisici o chimici come campi elettrici, magnetici, pH, luce o temperatura.

Le proprietà reologiche sono di essenziale importanza per lo studio e la previsione del comportamento dei biopolimeri durante la fase di 3DP. In particolar modo esistono articoli che spiegano le problematiche affrontate per riuscire ad ottenere un prodotto di buona qualità. Tra i parametri di maggior rilievo troviamo: la stabilità dimensionale del filamento, il cosiddetto 'die swell' e l'adesione sia al piano di stampa che a sé stesso. La stabilità del filamento influisce sulla qualità del prodotto stampato, infatti, la pressione all'uscita dell'ugello della stampante risulta proporzionale alla viscosità del melt. Questo parametro è essenziale per l'ottenimento di un flusso costante dell'estruso ed evitare la formazione di gocce e quindi un'irregolare forma del filamento depositato. Anche l'adesione è un parametro da controllare, infatti la saldatura tra le varie linee di stampa è assicurata dalla diffusività delle catene polimeriche all'interfaccia e successivo rilassamento delle stesse. In questo caso è stato notato che il materiale reagisce meglio alla saldatura se ha un comportamento più viscoso che elastico e quindi con valori di G'' (Loss Modulus) maggiori di G' (Storage Modulus). Inoltre, esiste un valore critico che determina la buona e cattiva aderenza denominato come valore critico di G' (circa $3-5 \times 10^5$ Pa). In ogni caso per il calcolo e la valutazione di questo valore devono essere considerati la temperatura di opera, la conducibilità termica e le cinetiche di raffreddamento/solidificazione/cristallizzazione. [10] [6] [11]

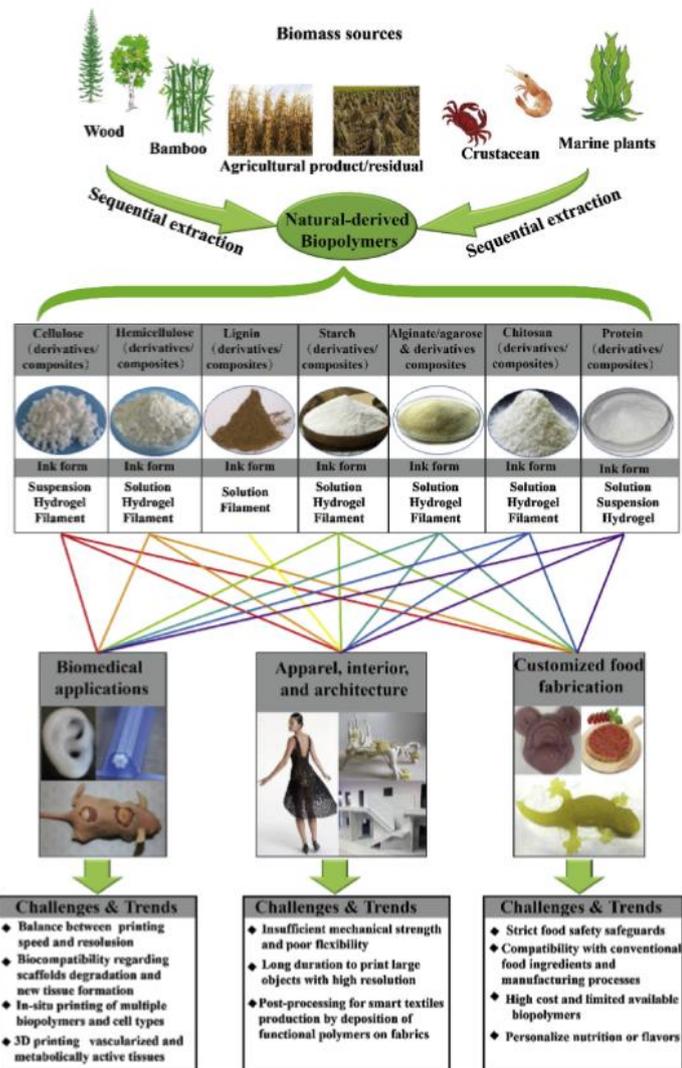


Figura 1.7 – Mappa strategica per il miglioramento e lavorazione di biopolimeri derivati da risorse naturali per il 3DP.

1.4.1 PLA

L'acido polilattico (PLA) è il polimero dell'acido lattico.

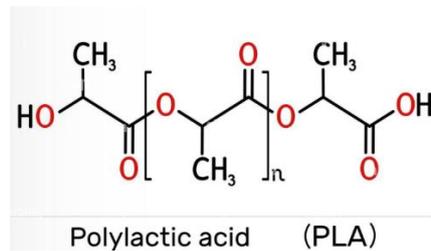


Figura 1.8- Struttura chimica del PLA

Il PLA è uno dei polimeri più usati grazie al suo alto modulo e resistenza a trazione. Inoltre, è relativamente economico anche se negli ultimi anni il suo prezzo è aumentato per la grande richiesta. In figura 1.8 viene mostrata la formula chimica generale del PLA.

Il PLA un polimero che può sostituire molti dei polimeri termoplastici sintetici convenzionali. Il PLA viene sintetizzato comunemente tramite fermentazione lattica e deriva quindi da fonti naturali come zucchero di canna, mais, siero di latte etc.

Le fasi di sintesi possono essere riassunte come segue:

- Separazione dell'amido da fibre e glutine
- Liquefazione e saccharificazione dell'amido
- Fermentazione grazie all'utilizzo di un batterio (lactobacillus)
- Purificazione e concentrazione delle soluzioni di sale dell'acido lattico
- Polimerizzazione
- Stoccaggio

Da notare che la fase di polimerizzazione risulta essere critica perché la polimerizzazione stessa è bilanciata con la depolimerizzazione; quindi, man mano che il polimero polimerizza ed allunga la propria catena, la velocità di polimerizzazione decade fino a raggiungere il valore di depolimerizzazione. Quindi la reazione deve propriamente equilibrata ed il peso molecolare medio finale delle macromolecole è molto basso (PM<10000).

Il PLA è un polimero semicristallino e di conseguenza le sue proprietà risultano varianti tra un polimero totalmente amorfo ed uno cristallino. L'aspetto è trasparente o leggermente opaco. In generale ha caratteristiche favorevoli come alto modulo elastico, alta resistenza a trazione, alta trasparenza (allo stato amorfo) e facilità di processamento, ma presenta anche svantaggi come l'alta fragilità e bassa velocità di cristallizzazione che possono essere economicamente cruciali in molte applicazioni industriali.

Perché questo polimero sia biodegradabile deve essere trattato distintamente rispetto agli altri materiali polimerici; infatti, diventa biodegradabile in seguito a idrolisi a temperatura superiore a 60°C ed umidità maggiore del 20%. Per migliorare le proprietà del PLA è possibile aggiungere plasticizzanti, agenti di rinforzo, compatibilizzanti in forma di particelle o fibre. [11][12][13]

1.4.2 PBS

Il Poli-Butilen Succinato (PBS) è una resina polimerica termoplastica della famiglia degli esteri. Inoltre è un poliesteri alifatico biodegradabile che è stato sintetizzato per la prima volta nel 1863 da Agostinho Vicente Lourenço in "Recherche sur les composés polyatomiques", successivamente tramite altri studi è stato possibile migliorare la metodologia di sintesi. Il PBS viene considerato assieme al PLA il miglior sostituto alle plastiche tradizionali: ABS, PP e PE, PET.

La sintesi di questo polimero può essere effettuata con due differenti metodologie:

- Reazione di trans-esterificazione in presenza di catalizzatore
- Reazione di esterificazione diretta dai di-acidi

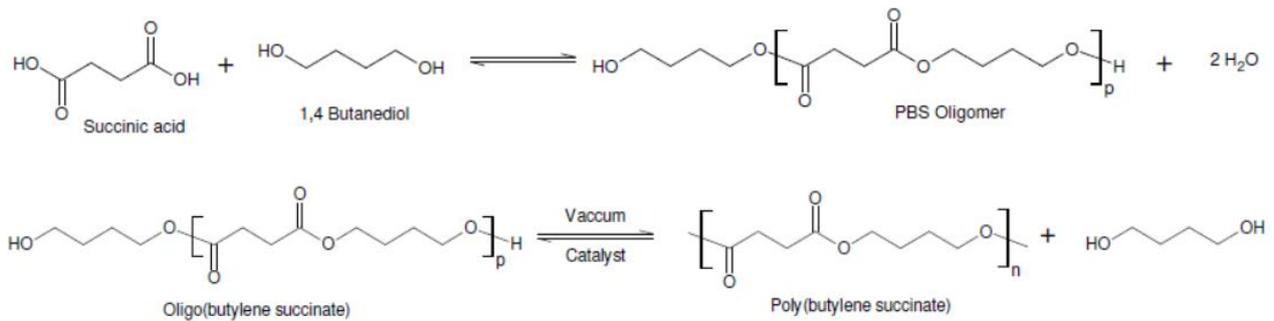


Figura 1.9- Immagine che riassume il processo di sintesi del PBS per trans-esterificazione

Il PBS è un polimero alifatico e semicristallino che presenta un comportamento duttile ed una temperatura di fusione bassa pari a 120°C. Il PBS viene utilizzato assieme al PLA formando un blend polimerico che permette di migliorare le proprietà di stampabilità in 3DP. In particolar modo il PBS migliora la duttilità ma perdendo in rigidità e resistenza a trazione.

Come anticipato sopra il PBS è un materiale polimerico biodegradabile; infatti, decompone naturalmente in acqua e in anidride carbonica. Le applicazioni di questo polimero sono principalmente nel packaging, produzione di film, contenitori e borse o sacchi biodegradabili.[14]

1.4.3 PHB

Il poli-β-idrossi-butirrato è un polimero biodegradabile della famiglia dei poliesteri. Questo polimero fu scoperto e caratterizzato per la prima volta dal microbiologo francese Maurice Lemoigne nel 1926. Il PHB viene prodotto per biosintesi da microrganismi in risposta a condizioni di stress fisiologico. In figura 1.10 è mostrata la formula chimica del PHB.

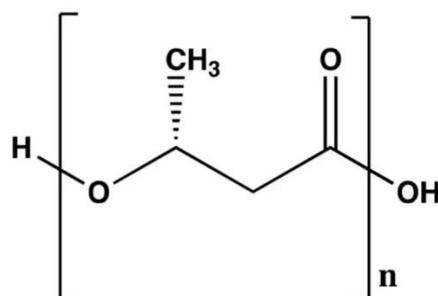


Figura 1.10- Struttura chimica del PHB

Il PHB è un polimero semicristallino ed isotattico e presenta quindi una sequenza unica ed ordinata. È utilizzato nell'ingegneria dei tessuti per produzione di impianti da inserire in corpi umani. È un polimero molto idrofobo che permette di essere dissolto in solventi organici in modo molto efficiente e grazie alla sua caratteristica di biocompatibilità può essere utilizzato in ambito medico. La sua elevata cristallinità porta a tempi di degradazione che variano da pochi mesi ad anni; infatti, tende a perdere massa molecolare dopo sei mesi dall'impianto in un corpo vivente. La degradazione avviene per idrolisi. Il PHB è biocompatibile anche se è necessario uno step di purificazione. I PHB utilizzabili in campo medico principalmente per le seguenti applicazioni: rilascio controllato di farmaci, suture chirurgiche, scaffold ortopedici e valvole cardiache.[15]

1.5 Blend PLA/PBS

Le proprietà dei blend polimerici dipendono fortemente dalla miscibilità degli elementi composizionali, per quanto riguarda PLA/PBS non esistono studi termodinamici che mostrano problematiche di miscibilità tra i due polimeri ma è risaputa l'esistenza di difficoltà di miscelazione. Il PLA presenta un comportamento fragile e viene accoppiato al PBS per diminuirne la fragilità.

In molti studi è stato utilizzato il PLA come matrice, mentre il PBS agisce come componente disperso. Quando il PBS è il componente minoritario, il blend mostra allungamento a rottura migliorato e carico di rottura e modulo ridotto. Mentre quando il PLA è il componente minoritario, il blend è rinforzato dalle particelle di PLA rigide come mostrato in Figura 1.11.

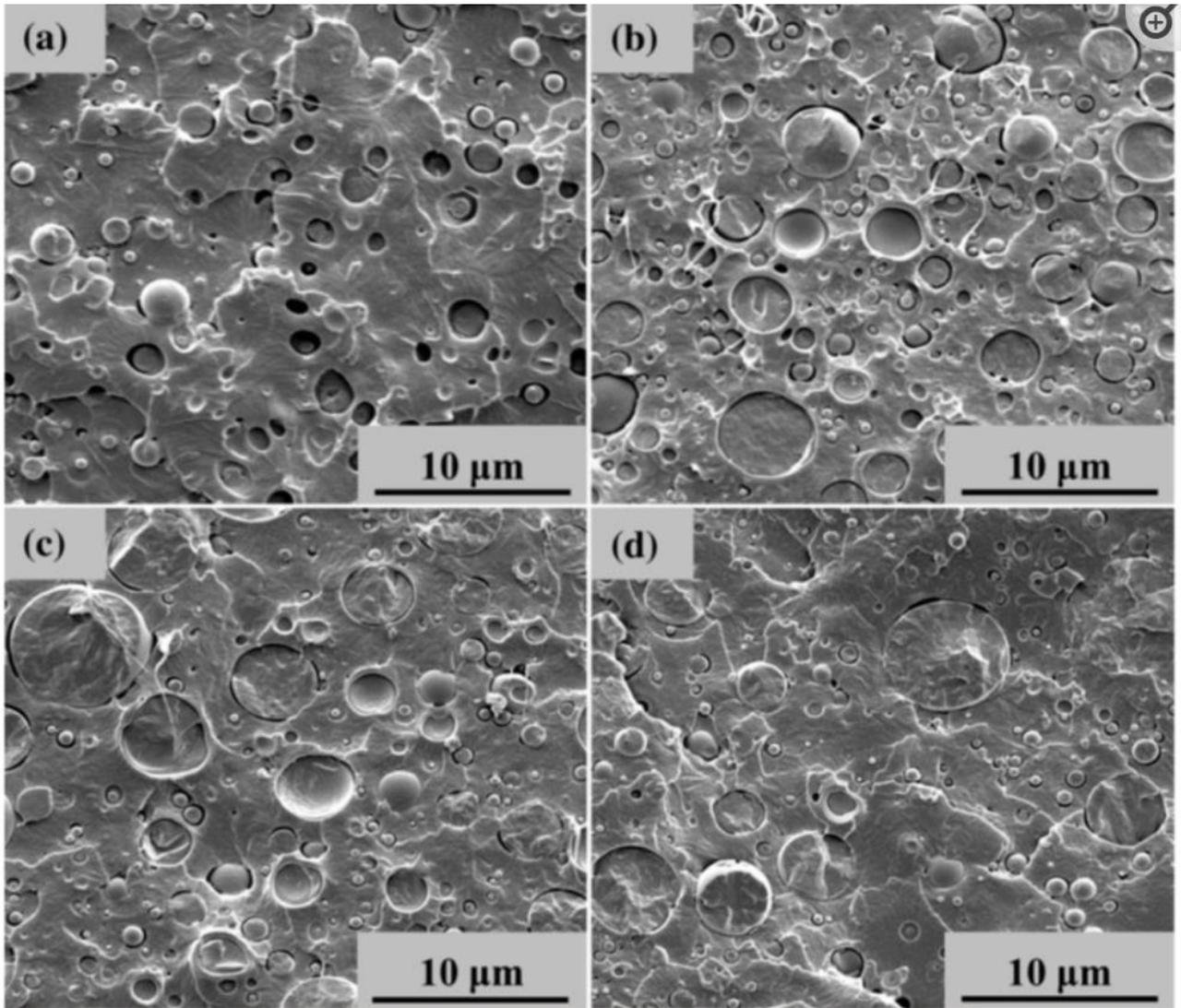


Figura 1.11 – Immagine che mostra analisi SEM su blend bifasici di PLA/PBS a differenti concentrazioni. (a) 10%wt (b) 20%wt (c)30%wt (4) 40%wt di PBS nella matrice di PLA

L'immiscibilità teorica tra PLA e PBS è stata osservata tramite le temperature di transizione vetrosa del PLA puro e delle composizioni bifasiche PLA/PBS. Altri studi invece dimostrano che i due componenti posseggono una compatibilità derivata dalla formazione di entanglements fisici delle parti a passo peso molecolare dei due polimeri. Altra particolarità è che la presenza del PBS influenza la cristallizzazione del PLA accelerandola. Questo è attribuito all'effetto nucleante del PBS a temperature inferiori alla temperatura di fusione.

I Blend polimerici di PLA/PBS con meno di 30%wt di PBS dimostrano un grande numero sferuliti più piccoli e con forma meno regolare. Il fenomeno è dovuto probabilmente alla presenza di particelle di PBS allo stato fuso che fungono da centri di cristallizzazione prioritaria. Il PBS sembra quindi aumentare la cristallinità del blend rispetto al PLA puro. Altri studi invece indicano invece che il PBS non funge da centro di cristallizzazione. Quindi sono necessari studi più approfonditi per chiarire la miscibilità dei due componenti.[17] [19]

Anche per modificare la durezza del PLA viene aggiunto il PBS alla composizione. I metodi di introduzione sono vari : semplice blending, plasticizzazione, compatibilizzazione reattiva e copolimerizzazione. In questa fase è possibile modificare i parametri di processo per migliorare la miscibilità degli elementi.[18][20]

Altri articoli mostrano lo studio e la modifica delle proprietà reologiche di blend formati con PLA amorfo e PBS semicristallino, infatti, l'aggiunta di PBS aumenta il grado di cristallinità. Studi reologici su PLA e PBS puri e le curve della viscosità mostrano un plateau a basse frequenze ed un comportamento di shear thinning ad alte frequenze, che aumenta all'aumentare della concentrazione di PLA. Come anticipato anche precedentemente, i valori di viscosità complessa ottimali che non portino a bulkning per la stampa 3DP sono compresi nel range di $3-5 \cdot 10^5$ 1/s, un'alta viscosità porta a swelling dell'estruso all'uscita dell'ugello e quindi una cattiva adesione.

È stato, inoltre, osservato che il modulo a trazione è migliorato di 2.88 volte quando la concentrazione del PLA è pari all'80%, ma diminuisce l'allungamento a rottura per effetto rinforzante del filler rigido.

Inoltre, la parte fragile all'interno della matrice duttile produce un effetto di concentrazione degli sforzi che assorbe l'energia per deformazione plastica. Infatti, la migliore resistenza ad impatto è stata ottenuta tramite l'aggiunta solo del 20% di PLA (PLA20/PBS80). È stato provato inoltre la stampa con il puro PBS ma senza risultati; infatti, la composizione pura presenta sia effetto di warping che distorsionale per l'altro grado di cristallinità e richiede quindi la formazione di un blend con il PLA. All'aumentare della presenza di PBS migliora l'allungamento a rottura, la resistenza all'impatto e il legame interlayer, ma porta anche ad un elevato 'volume shrinkage' che è dovuto ad un'alta cristallinità. Lo studio ha mostrato che concentrazioni di PLA inferiori al 40% wt non presentano né warping né distorsioni dimensionali e quindi sono ottimi candidati per la stampa 3D.[21]

1.6 Effetto delle NanoClay sul Blend PLA/ABS

È stato studiato il comportamento del blend polimerico di PLA e ABS tramite l'aggiunta di 2 e 4%wt di nano-argille per ottenere un materiale con proprietà migliorate. Infatti, aggiungendo all'interno del blend polimerico un filler si producono effetti sulle proprietà meccaniche, fisiche, strutturali e reologiche. L'obiettivo dello studio è stato cercare di capire come l'aggiunta di un additivo organo-funzionalizzato potesse modificare le proprietà del blend polimerico e quanto l'aggiunta del filler potesse migliorare le proprietà fisiche, di stabilità termica, ritardo alla fiamma, barriera ai gas, protezione alla corrosione anche a livello di bulk. Lo studio è stato eseguito tramite prove di trazione per le proprietà meccaniche e analisi XDR per la distribuzione del filler all'interno della matrice polimerica. In particolar modo, sono state formate tre diverse composizioni di matrice PLA/ABS con l'aggiunta di una dispersione di polveri di nano argille all'interno della matrice polimerica e l'utilizzo di PMMA come compatibilizzante. Lo studio è stato eseguito tramite il metodo cosiddetto 'Taguchi design of experiment'.

I provini sono stati formati tramite injection moulding e i parametri utilizzati per l'ottimizzazione del processo sono stati: Temperatura di stampa, pressione di holding e il tempo di applicazione della pressione per la formatura. Nello specifico sono stati studiate tre composizioni del blend caricato con 0, 2 e 4 % in peso di nanoclay, a temperature differenti di 190,200 e 210°C, con pressioni di 80,105,130 Mpa per 1,2.5 e 4 secondi. Lo studio, quindi, ha mostrato che per percentuali pari a 2%wt di nano-argille si ottiene il valore più alto di resistenza a trazione, mentre per concentrazioni di 4%wt si ottiene una più alta durezza del materiale. Dopo una prima fase di essiccazione, il materiale è stato estruso per la fase di compounding a 200°C e 250 rpm ,

quindi sono stati formati i provini tramite injection moulding. E' stato notato inoltre che il PMMA, oltre ad avere la funzione di compatibilizzante, permetteva di aumentare la fluidità del fuso e quindi una migliore fase di formatura per injection moulding. [22]

1.7 Blend PLA/PBAT

Sono stati eseguiti studi per quanto riguarda il blend di PLA e PBAT (Poly-Butylene adipate-co-terephthalate) per riuscire a trovare l'ottimale compromesso di concentrazioni per le proprietà necessarie alla stampa 3D. Nello studio sono stati formati i blend tra PLA e il copolimero PBAT tramite 'reactive mixing', in particolare modo sono stati prodotti blend polimerici con concentrazioni in peso pari a 10/20/30 i PBAT. Quindi sono stati eseguiti test meccaniche per studiare la modifica della resistenza ad impatto dei blend ed è risultato che il valore di resistenza all'impatto è migliorato da circa 30 J/m per il PLA puro fino a 700 J/m per la composizione PLA70% e PBAT30%.

Inoltre, dallo studio risulta favorevole l'introduzione di un estensore di catena multifunzionale (ESA). Infatti, la sua aggiunta ha portato ad effetti sulle proprietà reologiche, migliorando sia il processo di formatura del filamento necessario per la 3DP che il mantenimento delle dimensioni del filamento depositato durante la fase di stampa. Sono state eseguite analisi termo-meccaniche sulle composizioni ad alto contenuto di PBAT ma che non mostrano significativi miglioramenti nelle proprietà di resistenza termica. Analisi DSC hanno mostrato invece che le inclusioni di PBAT portano ad una bassa tendenza alla nucleazione delle strutture di PLA. Analisi SEM delle superfici di frattura mostrano il passaggio da un comportamento fragile tipico del PLA puro (figura 1.11) ad un buon shear yielding per le composizioni ricche di PBAT. Quindi è stato fatto un confronto tra i blend stampati tramite injection molding e 3DP ed è stato concluso che anche per quanto riguarda la stampa è possibile ottenere proprietà meccaniche simili, specialmente tramite l'aggiunta di chain extender (figura 1.12). [23]

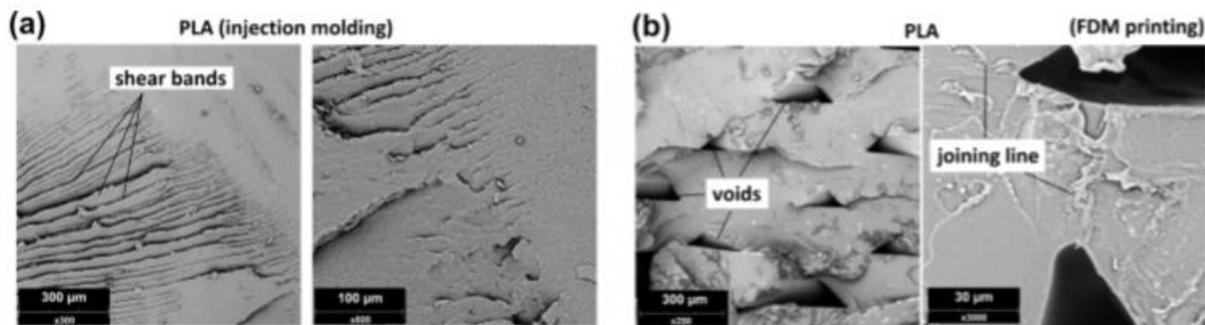


Figura 1.11- Immagine che mostra la superficie di frattura fragile del PLA formato per (a) per injection molding e (b) per 3DP

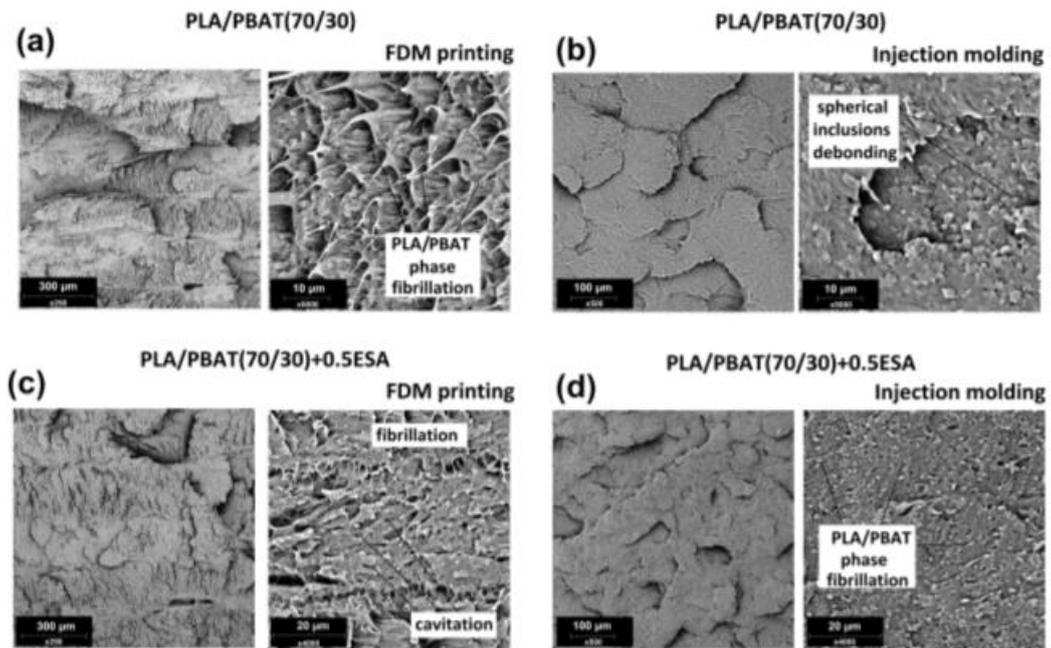


Figura 1.12- Immagine che mostra le superfici di frattura di: (a) PLA70/PBAT30 formato per 3DP, (b) PLA70/PBAT30 formato per IM, (c) PLA70/PBAT30+0.5 ESA formato per 3DP e (d) PLA70/PBAT30+0.5 ESA formato per IM.

2 PARTE SPERIMENTALE

2.1 MATERIALI

Nella sezione 2.1.1 e 2.1.2 vengono elencati i polimeri a base PP e biopolimerici utilizzati in questo lavoro di tesi con le loro principali proprietà riportate nelle rispettive schede tecniche.

2.1.1 Materiali a base PP

Il Polipropilene utilizzato in questo lavoro di tesi è stato il polipropilene denominato come PP COPO ISPLEN PB 170 G2M, mentre il PP proveniente da riciclo (r-PP) prodotto dalla Bretene, la quale non pubblica le caratteristiche principali del materiale. In Tabella 2.1 è mostrata la scheda tecnica del PP utilizzato.

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

Tabella 2.1- Scheda Tecnica Polipropilene ISPLEN[®] PB 170 G2M

2.1.2 Materiali Biopolimerici

2.1.2.1 PLA

Il PLA utilizzato in questo lavoro di tesi è denominato come PLA 3251D. Nelle Tabelle 2.2 ed 2.3 sono riportate, rispettivamente, la scheda tecnica del PLA utilizzato in questo lavoro di tesi e le condizioni di processing consigliate.

Typical Material & Application Properties		
Physical Properties	Ingeo 3251D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	80	D1238
MFR, g/10 min (190°C, 2.16kg)	35	D1238
Relative Viscosity	2.5	
Crystalline Melt Temperature (°C)	155-170	D3418
Glass Transition Temperature (°C)	55-60	D3418
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	9,000 (62)	D638
Tensile Elongation, %	3.5	D638
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Flexural Strength (MPa)	15,700 (108)	D790
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

Tabella 2.2- Scheda Tecnica del PLA 3251D

Processing Temperature Profile		
Melt Temp.	370-410°F	188-210°C
Feed Throat	70°F	20°C
Feed Temp.	330-350°F	166-177°C
Compression Section	360-380°F	182-193°C
Metering Section	370-400°F	188-205°C
Nozzle	370-400°F	188-205°C
Mold	75°F	25°C
Screw Speed	100-200 rpm	
Back Pressure	50-100 psi	
Mold Shrinkage	.004 in/in. +/- .001	

Tabella 2.3- Tabella che riassume le temperature di processo del PLA 3251D

2.1.2.2 PBS

Il PBS utilizzato in questo lavoro di tesi è denominato PBS PBE003 prodotto dalla Nature Plast ed in Tabella 2.4 è mostrata la scheda tecnica del materiale.

PBS - poli(butilene succinato) / poli(succinato de butileno)					
Properties	Test Method	Unit	Standard grades		Flexible grade
Density	ISO1183	g/cm3	1.26	1.26	1.24
MFR [190°C, 2.16 kg]	ISO1133	g/10min	22	5	4
Melting Point	ISO3136	°C	115	115	84
Yield Stress	ISO527-2	MPa	40	40	17
Stress at Break	ISO527-2	MPa	30	36	24
Strain at Break	ISO527-2	%	170	210	380
Flexural Modulus	ISO178	MPa	630	650	250
Flexural Strength	ISO178	MPa	40	40	18
Izod Impact Strength [23°C]	ISO180	KJ/m2	7	7	47
HDT [0.45 MPa]	ISO75-2	°C	95	95	63
Rockwell Hardness	ISO2039-2	R Scale	107	107	56

Tabella 2.4 - Scheda tecnica del PBS PBE003

2.1.2.3 PHB

Il PHB utilizzato in questo lavoro di tesi è denominato PHB PBHX151A prodotto da Aoniex, Kaneka ed in tabella 2.5 è mostrata la scheda tecnica del materiale.

Densità (g/cm3)	1,25	Allungamento a rottura (%)	8
Transizione vetrosa T _g (°C)	15	Resistenza a flessione (MPa)	3500
Temperatura di fusione T _f (°C)	175	Resistenza all'urto	Bassa
Cristallinità (%)	80	Temperatura max di impiego (°C)	130
Resistenza a trazione (MPa)	40	Temperatura min di impiego (°C)	10÷25

Tabella 2.5- Scheda tecnica del PHB PBHX151A

2.2 Macchinari Utilizzati per la fase di compounding

I materiali a base PP/r-PP e le miscele biopolimeriche sono state ottenute per melt blending usando un estrusore bivate co-rotante Thermo Fisher.

2.2.1 Estrusore Co-Rotante

Il macchinario utilizzato per la fase di estrusione è stato l'estrusore bivate co-rotante Thermo Fisher. La camera di riscaldamento, dove sono inserite le due viti co-rotanti, è divisa in sette differenti zone riscaldate indipendentemente l'una dall'altra permettendo di modificare la temperatura all'interno dell'estrusore in modo preciso e selettivo. La temperatura delle diverse zone può essere modificata tramite il pannello di controllo. Tramite il pannello di controllo è inoltre possibile modificare i parametri operativi di processo, quali temperatura e la velocità di rotazione delle viti (rpm). Durante il processing è stato possibile controllare importanti parametri durante la lavorazione quali: Torque, Pressione in uscita (Pdie), temperatura di melting (Tm).



Figura 2.1- Immagine dell'estrusore bivate co-rotante Thermo Fisher

In figura 2.2 è presentata un'immagine delle viti dell'estrusore ed è possibile osservare le parti che lo caratterizzano come gli elementi di alimentazione, trasporto, masticazione e di scarico. Le viti hanno una lunghezza pari a 40 L/D, caratterizzate da un diametro pari a 11 mm. Questo macchinario lavora a bocca affamata e il dosatore è di tipo volumetrico. L'ugello utilizzato per tutte le composizioni è a geometria con diametro di 2.5 mm.



Figura 2.2 Profilo vite dell'estrusore Thermo Fisher

Per quanto riguarda le zone dell'estrusore bivate vengono denominate come T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7, Tdie. Dove T1 è la zona più vicina al dosatore e T7 la zona all'uscita dell'ugello (denominata anche Tdie).

La Pressione in testa e quindi sull'ugello viene denominata come Pdie. Tmelt sarà la temperatura del fuso registrata dallo strumento dell'estruso all'interno dell'estrusore. Torque media sarà la forza media esercitata dal motore (utile per controllare numericamente se si sono creati agglomerati o vuoti nella camera di estrusione).

2.2.2 Sistema di Raffreddamento ad Acqua e taglierina

Dopo l'estrusione il polimero fuso fuoriesce dall'ugello dell'estrusore e incontra il sistema di raffreddamento ad acqua. In particolar modo è possibile vedere in figura 2.3 che sono presenti vari rulli che permettono di controllare il percorso dell'estruso tramite delle rotelle che lo guidano fino ad un bocchettone di aria

compressa per essere asciugato superficialmente ed evitare problemi di umidità o gocciolamento di acqua nella taglierina.

Quindi il filo di estruso, dopo essere tirato, entra all'interno di una taglierina. La taglierina ha il compito di tirare l'estruso e sminuzzarlo in piccoli pellet per poter essere stoccato e rilavorato. Durante questo step è possibile modificare la velocità di rotazione per aumentare o diminuire le dimensioni dei pellet che vengono così collezionati in sacchetti.



Figura 2.3- Foto del sistema di raffreddamento dell'estruso e taglierina

2.3 Macchinari per la formatura del Filamento

Dopo essere stati estrusi i pellet realizzati sono stati portati nella sede della FelFil all'interno della cittadella del Politecnico di Torino. In questa fase di lavorazione l'obiettivo è stato produrre dei filamenti compatibili con la stampante 3D a disposizione. La stabilità dimensionale del filamento è infatti un fatto chiave per ottenere pezzi stampati di buona qualità ma durante questo lavoro di tesi non è stato sempre possibile ottenere filamenti di qualità per tutte le composizioni e verranno discusse singolarmente in seguito.

Di seguito verranno introdotti i macchinari utilizzati in questa fase.

I dispositivi utilizzati per la formazione del filamento per il feed della stampante 3D sono stati l'estrusore FelFil EVO, FelFil Spooler e una serie di ventole per il raffreddamento come mostrato in figura 2.4. Verranno riassunti brevemente di seguito.



Figura 2.4- Sistema di estrusione FelFil. A sinistra l'estrusore, a destra lo Spooler e in centro le ventole

2.3.1 Evo Felfil

L'estrusore Evo Felfil è un estrusore dal costo ridotto ed utilizzabile da tutti per portare a fusione ed estrudere materiali polimerici sotto forma di pellet (figura 2.5). La temperatura massima nominale è di 250 °C ma sotto richiesta si può avere la versione da 300°C. Per questo lavoro di tesi è stata utilizzata la prima variazione. Il range di rpm impostabili è 0-9 mentre l'ugello è intercambiabile in base alle necessità (1,75- 2.85 mm). Inoltre, è di dimensioni molto contenute 100x17x10 cm. La vite dell'estrusore è fatta di iK100 Steel a profilo conico.



Figura 2.5- Immagine dell'estrusore Felfil EVO

2.3.2 Spooler

Il sistema che permette di tirare l'estruso dopo l'uscita dall'ugello dell'estrusore è il Felfil Spooler (figura 2.6). In particolar modo è un dispositivo utilizzato per avvolgere attorno a bobine gli estrusi. Questo dispositivo possiede un sensore di controllo del diametro del filamento solido ed un sistema di controllo della forza di tiraggio per ottimizzare il diametro del filamento in opera. Il sistema di raffreddamento è una serie di ventolini e anelli alimentabili direttamente dallo spooler.



Figura 2.6- Felfil Spooler

2.3.3 Essiccatore

L'essiccatore utilizzato è il 'Digital Drying oven' della serie DO101-0DB-220V in figura 2.3.3. Questo dispositivo è stato utilizzato per la fase di essiccazione dei pellet e dei filamenti delle composizioni biodegradabili. La fase di essiccazione è stata eseguita a 65°C per 15 ore ma con scarsi risultati. I parametri di essiccazione sono stati modificati a 80°C per 15 ore circa per ottenere una qualità di essiccazione migliore. Questo essiccatore è ventilato e non è programmabile.



Figura 2.3.3- Essiccatore DO101-0DB-220V

2.3.4 Programma utilizzato per stampante 3D

Per la creazione del gcode necessario per la stampante 3D per costruire i provini ad osso di cane è stato utilizzato il programma 'PrusaSlicer 2.4.2'.

I parametri chiave controllati in fase di programmazione sono:

- Densità di riempimento settata a 100% in trama rettilinea
- Angolo di riempimento 0° per i provini 0/90 e 45° per i provini a 45°
- Numero di perimetri =2
- Temperatura ugello del primo e altri layer
- Temperatura del piano di stampa
- Presenza di Raft
- Strati e riempimento del raft
- Distanza del raft dal primo layer di provino

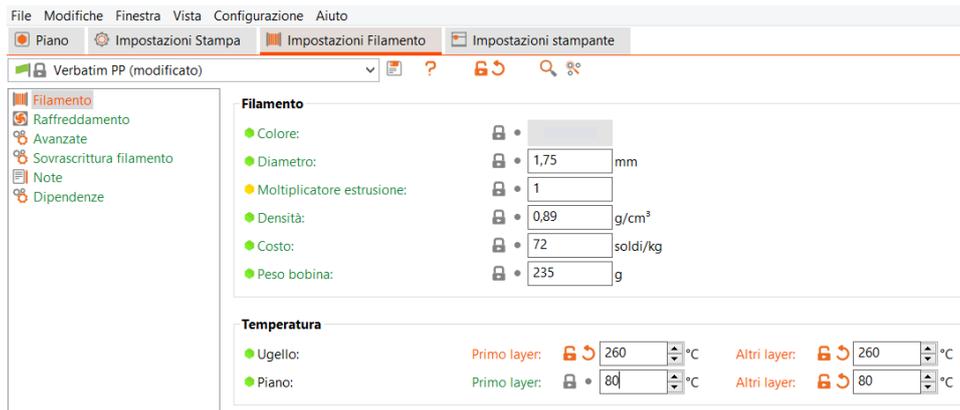


Figura 2.7- Screenshot delle impostazioni di temperatura di stampa del programma Slic3r

In figura 2.7 si mostra come appaiono durante l'utilizzo del programma alcuni dei parametri da modificare per l'ottimizzazione del processo, mentre in figura 2.8 è mostrato come appare il provino processato dal programma per la realizzazione in 3DP con i rispettivi layer di stampa. In figura 2.8 invece è mostrato come appare il provino di PP e rispettivo raft processato dal programma.

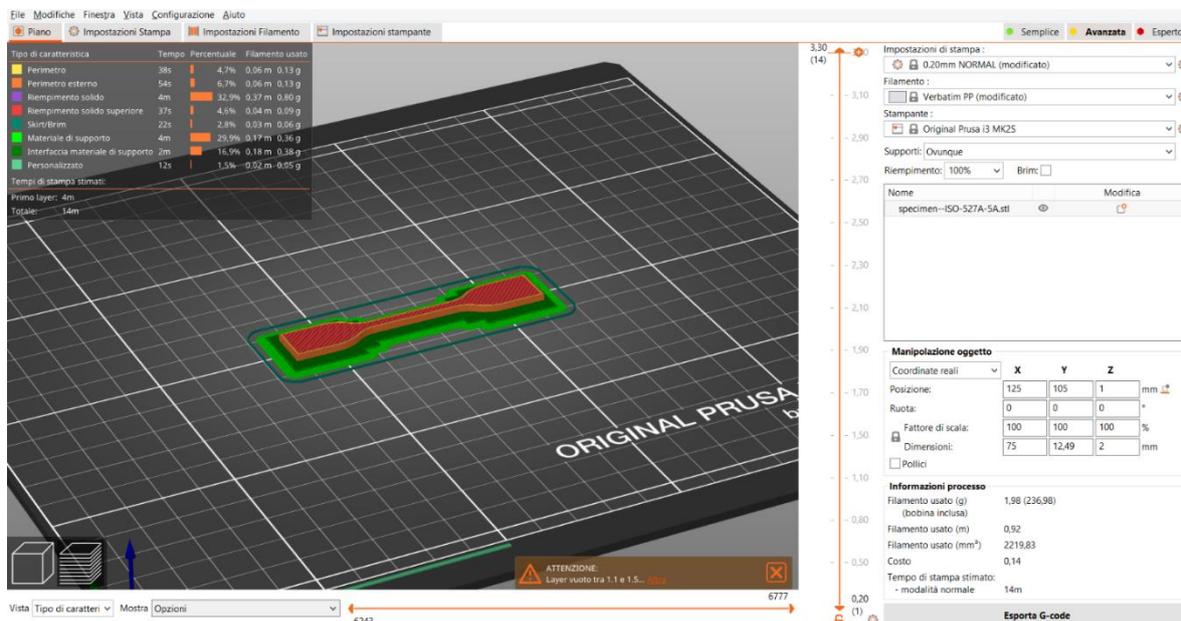


Figura 2.8- Screenshot del provino processato dal programma PrusaSlicer

2.4 Stampante Prusa mk2

La stampante 3D utilizzata per creare i provini ad osso di cane è stata Original Prusa i3 MK2 (Kit)



Figura 2.9- Stampante Original Prusa i3 MK2

La stampante 3D utilizzata ha permesso di eseguire vari tentativi e prove per riuscire ad ottimizzare le impostazioni di stampa. Inoltre, data la possibilità di essere smontata è stato possibile avere più libertà nell'inserimento del filamento e nelle fasi di pulizia. Per quanto riguarda i biopolimeri è stato necessario utilizzare la versione MK3 che ha permesso di stampare i provini senza interruzioni e problematiche aggiuntive grazie all'aggiornamento del software.

2.5 Macchinari utilizzati per le caratterizzazioni dei materiali

2.5.1 Caratterizzazione Reologia

Per poter eseguire le analisi reologiche sono stati prodotti dei provini a sezione circolare, aventi un diametro pari a 25mm e uno spessore pari a 1mm, tramite uno step di stampaggio a compressione, effettuato tramite una pressa a piani caldi nelle sezioni 2.5.1.1 e 2.5.1.2.

2.5.1.1 Pressa a piatti caldi

Per riuscire ad ottenere i tondini per la prova reologica è usata la pressa P200T della Collin in figura 2.10. Tale pressa è caratterizzata da due piani piatti dove uno è mobile mentre l'altro fisso, tra i quali viene posizionato lo stampo per i tondini. Inoltre, sono stati utilizzati dei film di Teflon per evitare che il materiale polimerico fuso si attaccasse alle lastre metalliche di alluminio dello stampo.



Figura 2.10- Pressa a piatti caldi P200T Collin

Le fasi di formatura dei tondini possono essere riassunte in 4 differenti step:

- Inserimento dei pellet all'interno dello stampo (circa 0,8 g per ogni tondino) ed inserimento dello stesso all'interno dei piatti piani con successiva chiusura della pressa a 170°C. Dopo la chiusura automatica, si ha una fase di mantenimento di tre minuti per permettere al polimero di scaldarsi alla temperatura ed andare in modo omogeneo a fusione
- Incremento della pressione fino a 100 bar
- Durante questa fase in pressione viene eseguito il degasaggio del polimero fuso in cui viene tolta e rieseguita la pressione per lasciare i gas contenuti nel fuso diffondere ed uscire dal materiale. Questo procedimento è stato eseguito per 10 volte con successivo mantenimento per 2 min
- La fase di raffreddamento è eseguita tramite irrorazione di acqua fino al raggiungimento dei 60°C e successiva rimozione e pulitura dello stampo

2.5.1.2 Caratterizzazione Reometro Rotazionale

Il macchinario utilizzato in questa fase è stato il reometro rotazionale a piani paralleli Ares, commercializzato da TA Instruments mostrato in figura 2.11. Il sistema è caratterizzato da un motore che mette in rotazione il piatto inferiore per sollecitare ed imporre al materiale una deformazione durante l'analisi. Invece il piatto superiore è collegato a un trasduttore di forza che rende possibile la misura dello sforzo causato dalla deformazione del materiale polimerico. Durante la prova viene sollecitato quindi il materiale con una deformazione per avere una risposta del materiale in sforzo. Inoltre, i piatti sono all'interno di una camera rivestita di materiale refrattario con ambiente controllato per poter modificare, tramite programma, sia la temperatura in cui viene eseguita la prova sia l'atmosfera. Infatti, la prova può essere eseguita sia in aria che in azoto tramite un sistema di insufflazione esterno. Il sistema di insufflazione permette inoltre di modificare la temperatura del fluido. Quindi il materiale viene testato sotto forma di tondini cilindrici che sono stati prodotti tramite l'utilizzo della pressa pneumatica descritta nella sezione 2.5.1.1, caratterizzati da un diametro di 25 mm pari alle dimensioni dei piatti piani del reometro e spessore variabile tra 0.9-1.2 mm.

La prova si esegue in due differenti fasi: una prima fase di strain sweep dove il materiale viene sollecitato con una deformazione fissata ad una data temperatura, in modo da ottenere la curva per determinare il modulo G' e G'' in funzione della deformazione. Nella seconda fase invece si cerca un valore di deformazione all'interno della zona di viscoelasticità lineare (plateau newtoniano). La zona di viscoelasticità lineare è facilmente individuabile tenendo presente che sia il modulo G' che G'' sono costanti. In linea generale il valore di deformazione viene scelto come il più alto possibile per riuscire ad avere una risposta del provino in forma di sforzo più alta e precisa possibile.

Quindi dopo aver scelto la deformazione può cominciare la seconda fase di frequency sweep che è caratterizzata da deformazione e temperatura costante ma frequenza crescente o decrescente. Quindi

tramite questa prova è possibile ottenere le curve che relazionano i moduli G' , G'' e la viscosità con la frequenza.



Figura 2.11- Immagine del reometro rotazionale a piani paralleli Ares

2.5.2 Caratterizzazione Meccanica – Prova di Trazione

Le prove di trazione sono state eseguite tramite dinamometro Instron 5966 mostrato in figura 2.12. Questo macchinario presenta una trave superiore che permette di avere il movimento verticale per eseguire la prova. Inoltre, questa traversa presenta un sistema di afferraggi a chiusura pneumatica che permettono il bloccaggio dei provini tramite le morse. Quindi tramite l'ausilio di un pc e il programma fornito insieme al macchinario è possibile ottenere le curve sforzo- deformazione dell'oggetto. In particolar modo questa prova è suddivisa in 2 differenti step a velocità di deformazione differenti. Una prima fase a 1 mm/min e una seconda parte a 10 mm/min quando la deformazione del provino supera lo 0.25%. Tramite questa modalità è possibile ottenere con precisione il modulo elastico durante la prima parte e la rottura in tempi più brevi durante la seconda fase.

Inoltre, viene eseguito dallo strumento una fase di precarico con velocità 0.5 N/s d'un carico di 0.4 N per assicurarsi che il provino non presenti pre-deformazioni. I parametri ricavabili dalla prova sono molteplici e vengono riassunti in: modulo elastico (MPa), sforzo massimo (MPa) e deformazione a rottura (%). Il provino è dimensionalmente conforme alla norma ISO 527A-5A con dimensioni come in figura 2.13 e le prove sono state eseguite a temperatura ambiente.

Per eseguire la prova con accuratezza è necessario misurare le dimensioni dei provini prodotti per injection moulding o 3DP uno ad uno, per assicurarsi delle dimensioni reali, ed inserirli nel programma. Quindi il test comincia inserendo il provino nelle morse ed avviando il programma della macchina. Quindi la prova continua fino a rottura del provino.



Figura 2.12- Immagine del dinamometro Istron 5966

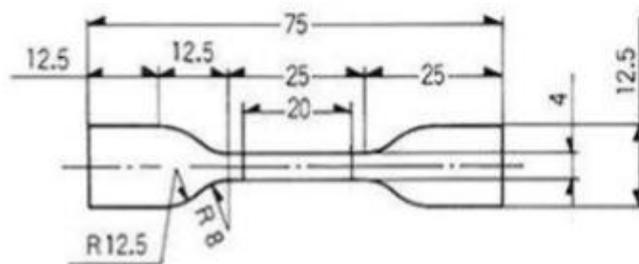


Figura 2.13– Immagine che rappresenta le dimensioni del provino ad osso di cane secondo norma ISO 527A-5A

Le Prove di trazione sono state eseguite tramite dinamometro INSTRON con cella di carico da 2kN e due differenti velocità in due intervalli di deformazione del provino. La prima velocità è specifica del range di deformazione 0-0.25% ed è pari a 1 mm/min, mentre la seconda velocità è pari a 10 mm/min fino a rottura.

Varie prove di trazione sono state eseguite ed elaborate tramite Excel per trovare una curva media per ciascun set di provini e trovare i valori medi delle curve e relative proprietà.

Le curve sforzo e deformazione sono riportate di seguito con le tabelle relative ai punti discriminanti. Inoltre il programma dello strumento è capace di fornire dati aggiuntivi alla prova, quali i valori minimi, massimi, medi e di deviazione standard delle curve.

2.5.3 Caratterizzazione Termica - DSC

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è stata effettuata con lo scopo di calcolare le temperature caratteristiche delle miscele, quali temperatura di transizione vetrosa, temperatura di fusione, temperatura di cristallizzazione, e le entalpie di fusione ΔH_m e di cristallizzazione ΔH_c e la percentuale di cristallinità.

Si sono preparati campioni di estruso del peso di circa 8 mg sottoposti a 3 cicli in azoto: : 1) riscaldamento (da -50 a 220°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$), 2) isoterma a 220°C 3) raffreddamento controllato per valutare temperatura e entalpia di cristallizzazione 4) riscaldamento per poter valutare le temperature caratteristiche intrinseche del materiale

La percentuale di cristallinità è stata ottenuta tramite la formula:

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

Dove ΔH_m (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione, ΔH_m^0 (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione del polimero cristallino al 100% e x è la frazione in peso del riempitivo. È stato preso come valore di riferimento per l'entalpia di fusione del PP cristallino al 100% un valore pari a 207 J/g , mentre per i materiali biopolimerici sono stati acquisiti i valori di $93,5\text{ J/g}$, $110,5\text{ J/g}$ e 146 J/g rispettivamente per il PLA, PBS e PHB. [17] [24][25][26]

Lo strumento utilizzato è il DSC Q20, prodotto da TA Instruments mostrato in figura 2.14.



Figura 2.14- DSC Q20

2.5.4 Caratterizzazione Morfologica – SEM

Gli estrusi prodotti tramite l'estrusore bivate co-rotante ThermoFisher sono stati quindi studiati tramite microscopio a scansione elettronica (SEM) per studiare la morfologia delle composizioni. Il macchinario utilizzato per l'analisi è il modello EVO 15, prodotto da Zeiss.

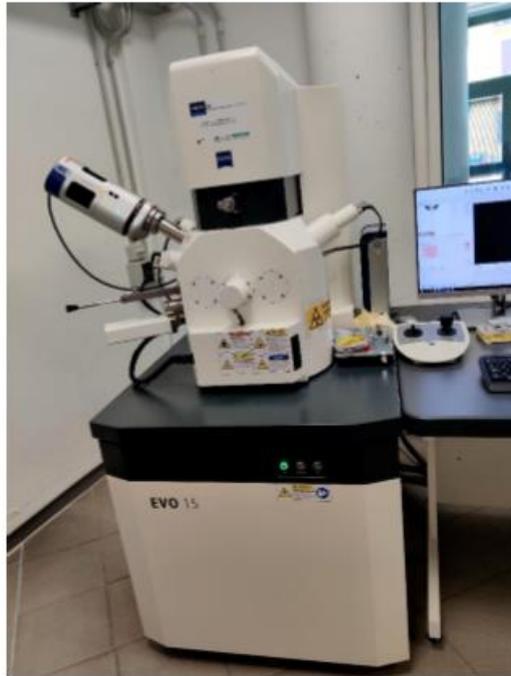


Figura 2.15- Immagine del SEM EVO 15

Il funzionamento del SEM consiste nella produzione di un fascio di elettroni tramite effetto termoionico da un filamento di tungsteno oppure la produzione di elettroni da un monocristallo di esaboruro di Lantanio LaB6 o di cerio (CeB6). Gli elettroni prodotti quindi vengono collimati tramite delle lenti elettromagnetiche e successivamente attraversano un sistema di deflessione a spirale così da essere focalizzati. L'energia tipica degli elettroni prodotti è dell'ordine dei keV.

Quindi gli elettroni arrivati sulla superficie del materiale cominciano ad interagire con esso in un volume chiamato pera di interazione per la sua forma. Quindi il materiale risponde producendo diversi tipi di elettroni con energie caratteristiche come mostrato in figura 2.16.

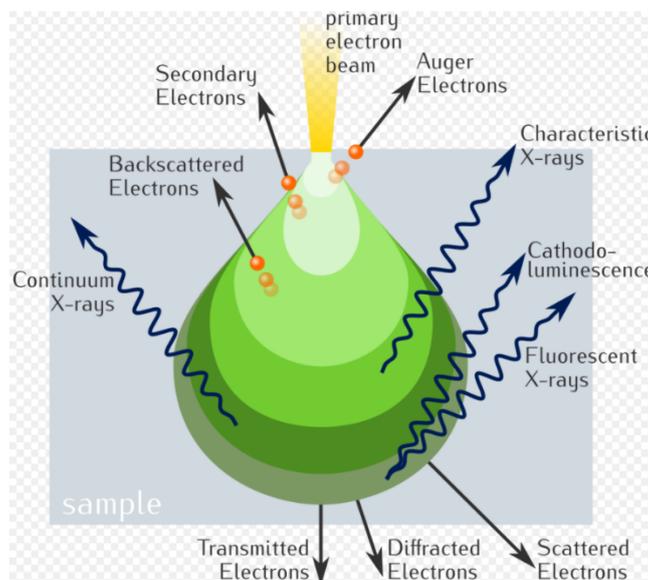


Figura 2.16 – Pera di interazione degli elettroni

L'interazione degli elettroni del fascio primario interagisce con il materiale producendo:

- Elettroni Auger (AE): Questi elettroni vengono prodotti dai primi layer di materiale e le dimensioni sono dell'ordine dei 4-50 Å. Quando un elettrone del fascio primario urta contro un elettrone di core (interno) di un atomo, se possiede energia sufficiente, può avvenire che questo venga espulso dall'atomo producendo una lacuna elettronica. Questa configurazione risulta in un atomo metastabile e di conseguenza un elettrone appartenente ad un livello energetico più alto cade nella lacuna così da rilasciare energia, quindi un elettrone, tipica del salto energetico. Questo tipo di elettroni permettono un'analisi specifica dell'atomo in esame e di conseguenza risulta in un'analisi composizionale e posseggono energie comprese tra 50 eV e 2 KeV
- Elettroni Secondari (SE): Questi elettroni vengono prodotti per urto anelastico tra elettroni del fascio primario e materiale. Durante l'interazione viene persa energia e quindi l'energia dei SE è inferiore a quella degli elettroni del fascio primario. Inoltre, la loro energia è sensibilmente più bassa rispetto ai retrodiffusi. Solo gli SE vicino alla superficie (nel range di poche decine di nm) riescono ad emergere dal materiale e quindi vengono identificati dal detector.
- Elettroni Retrodiffusi (BSE): Gli elettroni Retrodiffusi (o anche Back Scattered) vengono generati tramite un'interazione elastica tra gli elettroni del fascio e nuclei atomici del materiale. Vengono quindi collezionati tramite un backscatter detector che permette di ottenere un'immagine composizionale, dove la scala di grigi è funzione della composizione. Infatti, le zone più scure corrispondono agli elementi più leggeri (peso atomico più basso), mentre quelle più chiare corrispondono ai più pesanti (peso atomico più alto). Hanno energie superiori agli elettroni secondari (superiori a 50 eV)
- Raggi X: Questi presentano un'energia caratteristica e permettono di identificare gli elementi che costituiscono il campione, sia dal punto di vista qualitativo che semi-quantitativo. Provengono da tutta la parte di interazione e si generano quando avviene l'interazione tra il fascio di elettroni primario ed il campione (fino a profondità dell'ordine dei µm). A causa dell'emissione di SE e BSE, gli elettroni provenienti da gusci più esterni degli atomi cadono e riempiono i livelli a più bassa energia e l'energia rilasciata durante il salto energetico, tale transizione energetica genera raggi X. Inoltre, altri raggi X possono essere prodotti per fluorescenza a causa dell'interazione tra i raggi X e l'intorno d'interazione. Questi posseggono energie intorno a 1 KeV e forniscono informazioni sulla composizione.

La preparazione dei campioni è una fase molto importante, infatti, gli estrusi vengono raffreddati in azoto liquido, grazie al quale è possibile effettuare una frattura fragile sul materiale che permette l'analisi al microscopio. Infine è stata eseguita la metallizzazione depositando uno strato di oro per ottenere una superficie più conduttiva ed evitare eventuali accumuli di carica che minerebbero l'analisi.

2.6 Processi di compounding, Formazione del filamento e stampa 3D

Questo lavoro di tesi sperimentale si pone come obiettivo valutare la stampabilità di varie formulazioni polimeriche, tramite la collaborazione con l'azienda Felfill. Sono state ottenute 7 diverse composizioni di blend polimerici binari e ternari:

- Materiali a base PP: PP50/r-PP 50, PP60/r-PP40, PP70/r-PP30.
- Miscela biopolimeriche: PLA puro, PLA60/PBS40, PLA60/PBS30/PHB10, PLA50/PBS40/PHB10

Le composizioni sono state lavorate in estrusore bivate co-rotante secondo i parametri successivamente elencati e l'estruso è stato pellettizzato tramite taglierina. Una parte del materiale ottenuto è stato utilizzato per eseguire analisi DSC, dinamometriche su provini ad osso di cane, ottenuti tramite injection moulding, e

reologiche su provini ottenuti tramite pressa a piani caldi. Circa 500g di ogni miscela è stato utilizzato in azienda, al fine di ottenere, tramite stampa 3D, provini per le successive caratterizzazioni meccaniche.

Di seguito viene spiegato il processo utilizzato per l'ottenimento dei provini. Inizialmente sono state ottenute le miscele con le diverse percentuali in peso degli elementi della miscela. I materiali sono stati inseriti nell'estrusore per la fase di compounding ottenendo il filamento che è stato tagliato con una taglierina per ottenere i granuli di blend. Parte dei granuli sono stati utilizzati per i provini processati mediante injection moulding, mentre gli altri tenuti per la produzione dei filamenti e successiva stampa 3D. Quindi i pellet destinati alla stampa 3D sono stati ri-estrusi per l'ottenimento di un filamento delle caratteristiche desiderate e stampati con stampante 3D. Quindi sono stati prodotti i provini ad osso di cane per le prove di trazione delle composizioni stampate secondo 3DP.

Inoltre, sono stati prodotti provini per la prova di trazione secondo la tecnica di injection moulding per avere un riferimento delle proprietà meccaniche.

I parametri della fase di compounding vengono approfonditi nella sezione 2.6

2.6.1 Compounding

Il primo step è stato quindi l'estrusione delle varie composizioni tramite estrusore bivate corotante. Come anticipato precedentemente, i materiali utilizzati sono: PLA N3251D (Nature Works), PBS PBE003 (Nature Plast), PHB PBHX151A (Aoniex, Kaneka), PP COPO (ISPLEN[®] PB 170 G2M) e r-PP. Per tutte le composizioni è stato utilizzato un ugello da 2,5 mm. Inoltre, i parametri di torque e pressione di die (Pdie) sono stati calcolati come valori medi durante la lavorazione di estrusione.

La fase di miscelazione è stata eseguita nella sede di Alessandria del Politecnico di Torino. In questa fase sono state calcolate le diverse composizioni in base alla percentuale di elementi necessari per formare i blend. In particolar modo sono state messe in sacchetti differenti pellet delle composizioni per un totale di 700 g utilizzando una bilancia per l'ottenimento delle percentuali in peso. Ogni composizione, quindi, è stata mescolata per omogeneizzare al meglio e successivamente inserita nel dosatore volumetrico ed estrusa tramite estrusore co-rotante

Per quanto riguarda i biopolimeri, prima di essere lavorati per estrusione, essi hanno subito una fase di essiccazione nell'essiccatore Piovan a 80°C per 6 ore. Questa fase permette di diminuire la percentuale di umidità presente all'interno del materiale, evitando così fenomeni di degradazione in fase di estrusione.

Inoltre, la fase di essiccazione è stata eseguita anche successivamente secondo gli stessi parametri sia per la creazione dei provini reologici, sia per la fase di injection moulding.

2.6.1.1 Parametri di processing per i materiali a base PP

In tabella 2.6.1 sono riportati i parametri utilizzati durante la fase di compounding dei materiali a base PP. Come anticipato precedentemente nella fase di estrusione è stato utilizzato l'estrusore co-rotante TermoFisher che permette di avere il controllo termico su 7 settori della vite denominati T7, T6, T5, T4, T3, T1 per ottenere la rampa termica desiderata ed ottimale per la composizione. Inoltre, in tabella sono riportati i valori di pressione nella zona dell'ugello (Pdie), Temperatura di fusione e torque media forniti dal programma durante il processo. Durante la formazione dei pellet delle composizioni a base PP non sono state riscontrate molte difficoltà, infatti anche il problema dell'ovalizzazione del filamento dovuto alla presenza della fase cristallina all'interno del materiale è stato ovviato grazie al sistema di raffreddamento ad acqua. Inoltre, il filamento risultava ben tirato dal sistema di tiraggio della pellettatrice grazie all'abilità di swelling dell'estruso delle composizioni a base PP. Ciò è stato anche confermato controllando qualitativamente il valore di Pdie e di Torque media fornito dal macchinario. Come è possibile osservare in tabella 2.6.1 anche la rampa termica utilizzata ha temperature da 160 a 190°C. La velocità di rotazione delle vite utilizzata è stata di 250 rpm.

Materiale	Tdie	T7	T6	T5	T4	T3	T2	T1	Portata	Pdie	Tmelt	Torque Media	rpm
	(°C)	(g/h)	(bar)	(°C)	(%)								
70/30	190	190	185	180	175	170	165	160	450	7	185	42	250
60/40	190	190	185	180	175	170	165	160	450	6	182	40	250
50/50	190	190	185	180	175	170	165	160	450	7	182	35	250

Tabella 2.6.1- Tabella che mostra i parametri utilizzati per l'estrusione e i parametri forniti dal programma dell'estrusore per tutte le composizioni a base PP

2.6.1.2 Parametri di processing per i materiali Biopolimerici

Di seguito viene mostrato in tabella 2.6.2 i parametri utilizzati e forniti dallo strumento per la fase di compounding delle composizioni biopolimeriche.

Per quanto riguarda i blend è stata aumentata la temperatura di 20°C della Tdie rispetto a studi precedenti eseguiti in loco a causa di una cattiva fusione delle composizioni all'uscita dall'ugello, così come sono state modificate le temperature prossime all'uscita per avere una rampa termica più omogenea e senza salti termici troppo rilevanti lasciando tempo al polimero all'interno dell'estrusione di cambiare stato e scaldarsi in modo omogeneo.

Il materiale all'uscita risulta poco viscoso e quindi difficile da tirare nella vasca di raffreddamento per tutte le composizioni, come è possibile anche notare qualitativamente dai parametri di Pdie e Torque media forniti dallo strumento. La velocità di rotazione delle viti utilizzata è stata di 350 rpm.

A causa della difficoltà di estrusione e filatura di questi biopolimeri sono stati necessari tentativi per ottimizzare le condizioni di gestione della fase di filatura e pellettizzazione come è possibile vedere nell'immagine 2.17 che mostra come il polimero fuso esce dall'ugello che non ha permesso un'adeguata filatura per trazione. All'uscita dell'ugello il materiale fuso è apparso senza capacità evidenti di swelling e con una viscosità molto bassa, tale che si è reso necessario avvicinare il percorso del filamento in acqua più aggressivo avvicinandoli alla bocca dell'estrusore per congelare immediatamente l'estruso ed evitare che si accumulasse e avesse proprietà meccaniche superficiali tali da poter essere tirato dalla pellettatrice.

La composizione 60/40 è stato il materiale più difficoltoso da estrarre e pellettizzare.

Materiale	Tdie	T7	T6	T5	T4	T3	T2	T1	Portata	Pdie	Tmelt	Torque Media	rpm
	(°C)	(g/h)	(bar)	(°C)	(%)								
PLA	170	165	165	165	170	170	170	100	430	0	160	34	350
60/40	190	180	170	165	170	170	170	100	450	0	177	12	350
60/40/10	190	180	170	165	170	170	170	100	430	0	173	17	350
50/40/10	190	180	170	165	170	170	170	100	440	0	171	12	350

Tabella 2.6.2- Tabella che mostra i parametri utilizzati per l'estrusione e i parametri forniti dal programma dell'estrusore per tutte le composizioni biopolimeriche



Figura 2.17 – Fotografia dell'ugello dell'estrusore mentre viene estruso PLA60/PBS40

2.6.2 Injection Moulding

Per la prova di trazione sono stati formati quindi i provini conformi alla norma ISO 527A-5A tramite la pressa per injection moulding Babyplast 6/10P prodotto dalla Cronoplast (figura 2.6.3). I parametri utilizzati durante questa prova sono riportati di seguito. Inoltre, sono stati eseguiti dei tentativi preliminari per ottimizzare i parametri e ottenere dei provini senza bolle e riempimento ottimale.



Figura 2.6.3- Babyplast 6/10P prodotto dalla Cronoplast

I parametri utilizzati per i blend a base PP sono i seguenti:

- Temperatura di stampa pari a 190°C (R1=R2=R3) e temperatura dello stampo pari a 50°C
- Carica materiale di 19 mm
- Prima Pressione di 90 bar per 8,5 secondi
- Seconda pressione di 80 bar per 13 secondi
- Risucchio di 0.5 mm
- Velocità I di iniezione pari a 100%
- Velocità II di iniezione pari a 70%
- Pressione di chiusura pari a 70 bar
- Quota pari a 5 mm

I parametri utilizzati per i blend biopolimerici di PLA sono i seguenti:

- Temperatura di stampa pari a 190°C (R1=R2=R3) e temperatura dello stampo pari a 35°C
- Carica materiale di 10 mm
- Prima Pressione di 90 bar per 8 secondi
- Seconda pressione di 70 bar per 20 secondi
- Risucchio di 3 mm
- Velocità I di iniezione pari a 90%
- Velocità II di iniezione pari a 80%
- Pressione di chiusura pari a 70 bar
- Quota pari a 4 mm

Per quanto riguarda la composizione PLA60/PBS30/PHB10 è stata utilizzata la temperatura di 175°C con gli stessi parametri riportati sopra.



Figura 2.6.3- Immagine del pannello di controllo della Babyplast micro-injection moulding machine ed esempio di parametri da inserire per ottimizzare la fase di injection molding

2.6.3 Provini IM

In figura 2.6.4 è possibile vedere degli esempi di provini ottenuti.



Figura 2.6.4 – Fotografia dei provini prodotti secondo IM ma scartati per la fase di caratterizzazione meccanica per prova di trazione

3. Risultati

3.1 Caratterizzazioni

Di seguito vengono elencate le caratterizzazioni reologiche, DSC e trazione dei provini prodotti tramite injection molding eseguite sui materiali.

3.1.1 Comportamento Reologico

I materiali, dopo essere stati estrusi e pellettizzati, sono stati sottoposti a caratterizzazioni reologica. I materiali sono stati testati tramite reometro ARES per ottenere i valori di viscosità complessa inizialmente tramite prove di dynamic strain sweep a frequenza costante (100 rad/s) e deformazione compresa tra 0,1 e 300%. Infine, si sono effettuate prove di frequency sweep a valore di strain costante con frequenza variabile tra 100 e 0,1 rad/s.

Il primo step è stato quindi quello di eseguire un'analisi di strain sweep sui campioni tramite reometro alla temperatura di estrusione per riuscire a valutare il campo di visco elasticità lineare dei materiali. Si sono effettuate diverse prove a temperatura diversa, così da valutare il comportamento e la variazione di viscosità complessa. I set di temperature per le composizioni con PLA in rapporto maggioritario sono stati ottenuti aumentando di 10°C, 20°C e 30°C le temperature a cui questi materiali sono stati estrusi, mentre per le composizioni di PP è stata aumentata la temperatura fino 260°C per riuscire a studiare il comportamento reologico all'usuale temperatura di estrusione per stampa 3D. Le miscele di biopolimeri sono state essiccate per 6h a 80°C prima di effettuare lo stampaggio dei provini reologici e prima delle prove reologiche stesse.

Di seguito vengono mostrate le curve reologiche di viscosità a diverse temperature. Tutte le curve mostrano come la viscosità diminuisca all'aumentare della temperatura di prova.

3.1.1.1 Materiali a base PP

Le prove reologiche delle composizioni a base PP sono state effettuate a 3 differenti temperature. Una prima prova a 200°C per studiare il comportamento del materiale alla temperatura di estrusione, a 260 °C per le caratteristiche reologiche alla tipica temperatura di stampa in 3DP e a 230°C per avere il comportamento ad una temperatura intermedia.

Vengono elencate di seguito le curve reologiche ottenute.

PP60-rPP40

In figura 3.1.1.1 si può vedere che, in generale, per la composizione 60/40 e strain settato al 12% la viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura. Inoltre, si può notare come l'andamento della viscosità complessa alla temperatura di 200 e 230 °C sono simili con comportamento non newtoniano a basse frequenze dove è invece visibile un aumento della viscosità dovuto ad un effetto di yield stress, mentre ad alte frequenze è presente un comportamento di shear thinning per tutte le temperature osservate. La prova effettuata a temperatura di 260°C invece mostra a basse frequenze un andamento più newtoniano e la presenza di un plateau che indica un aumento della viscosità molto ridotto rispetto alle altre temperature. Il modulo della viscosità ad alte frequenze a temperatura di 260 e 230 °C sono simili, mentre abbassando la temperatura la viscosità aumenta in modulo.

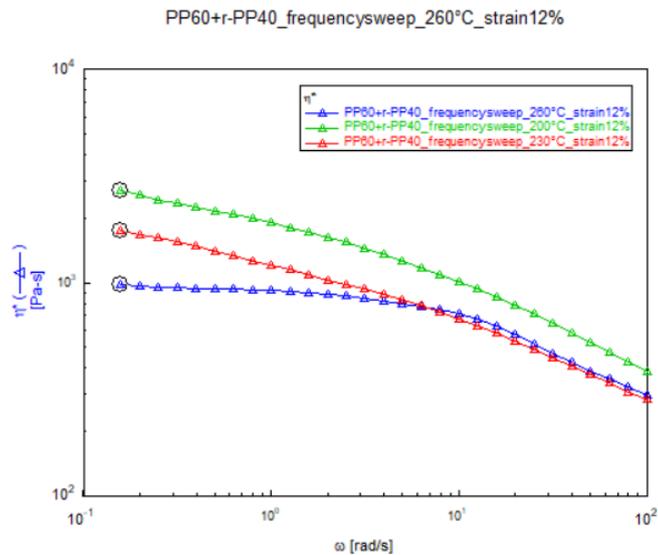


Figura 3.1.1.1 – Curva reologica PP60/r-PP40 di frequency sweep

PP70-rPP30

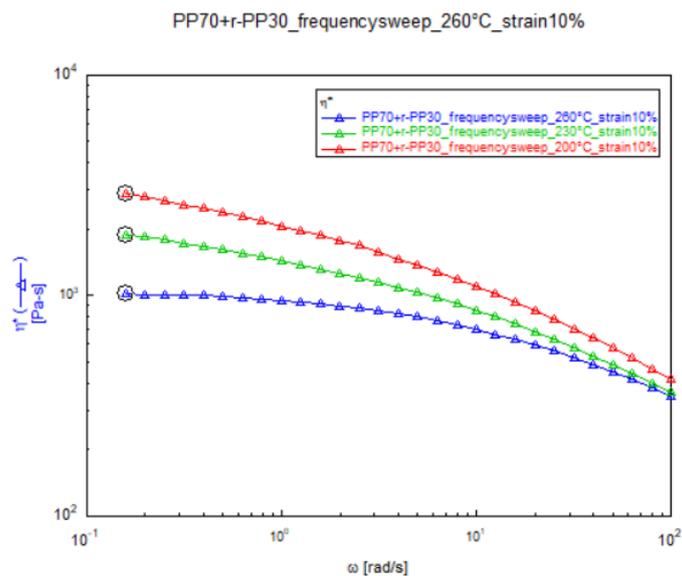


Figura 3.1.1.2 – Curva reologica PP70/r-PP30 di frequency sweep

In figura 3.1.1.2 sono espone le curve di viscosità della composizione a base PP 70/30 a diverse temperature 200,230 e 260°C con 10% di strain. E' possibile osservare anche in questo caso che il comportamento newtoniano è accentuato all'aumento della temperatura.

PP50-rPP50

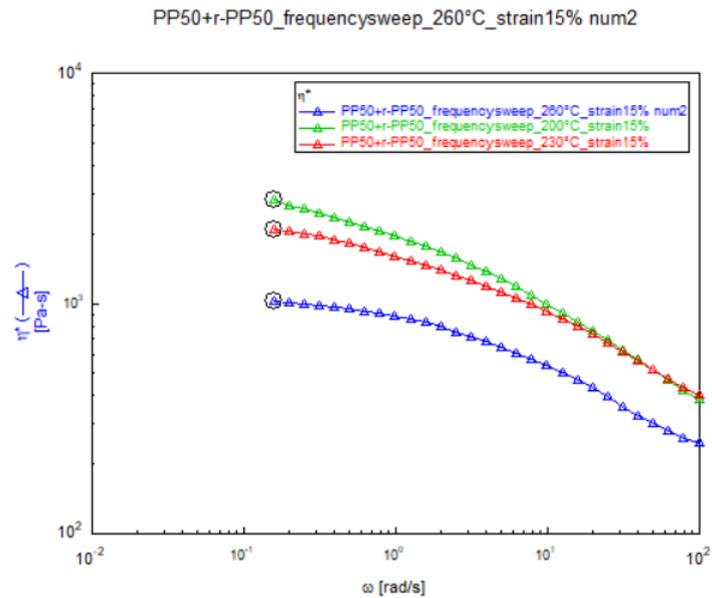


Figura 3.1.1.3 – Curva reologica PP50/r-PP50 di frequency sweep

In figura 3.1.1.3 viene mostrato il grafico della composizione 50/50 a base PP a diverse temperature con valore di strain pari a 12%. Rispetto alle due curve precedenti è possibile notare che il modulo della viscosità a 260°C è inferiore rispetto alla curva eseguita a 200 e 230°C. Le viscosità complesse ad alte frequenze delle curve a temperatura di 230 e 200 sono pressoché identiche come il loro andamento.

3.1.1.1.1 Considerazioni a base PP

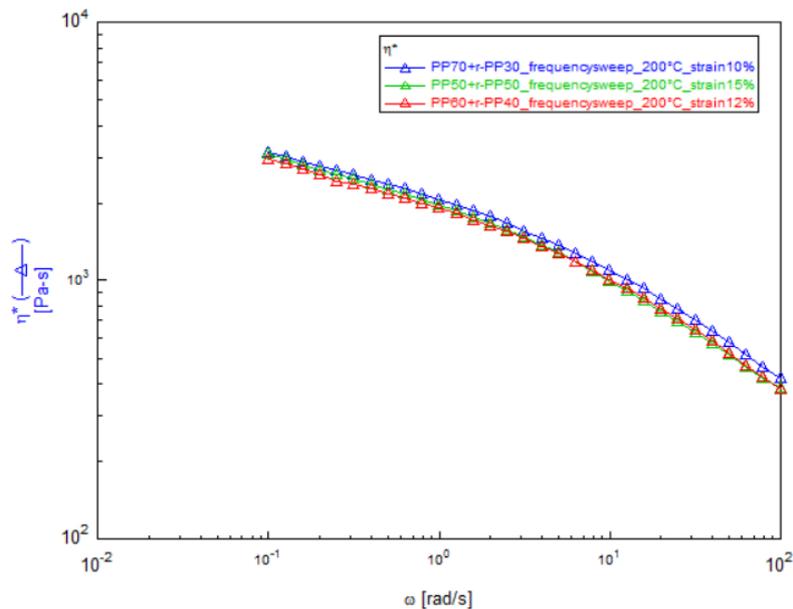


Figura 3.1.1.4- Grafico di comparazione delle curve reologiche delle composizioni a base PPE alla temperatura di 200°C

In figura 3.1.1.4 sono mostrate le curve delle composizioni a base PP alla temperatura di 200°C e sono piuttosto simili sia per quanto riguarda l'andamento della viscosità che per il modulo. E' osservabile un

comportamento non newtoniano alle basse frequenze con presenza di yield stress e una diminuzione del modulo della viscosità complessa ad alte frequenze.

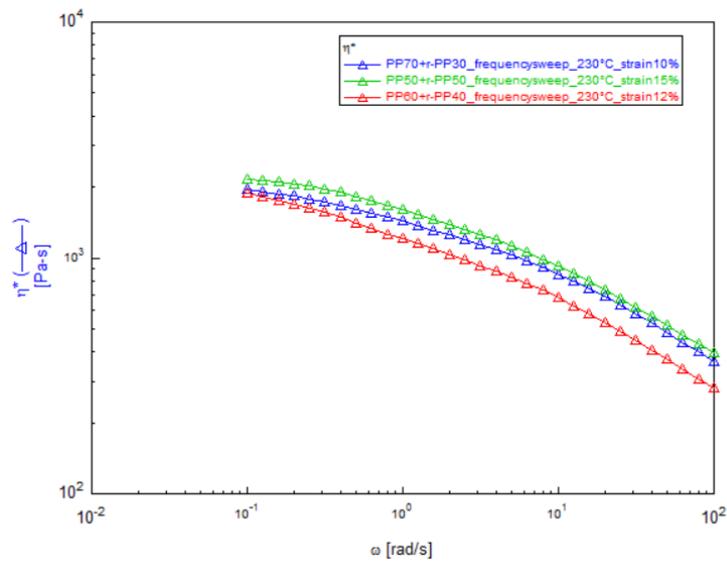


Figura 3.1.1.5 - Grafico di comparazione delle curve reologiche delle composizioni a base PP alla temperatura di 230°C

In figura 3.1.1.5 sono riassunte le curve a 230°C delle composizioni a base PP ed è possibile notare che il modulo della viscosità è inferiore nella composizione 60/40 mentre superiore nella 50/50 per stessi valori di frequenza. Inoltre, il comportamento non newtoniano a basse frequenze è più evidente nella composizione 60/40 (curva rossa).

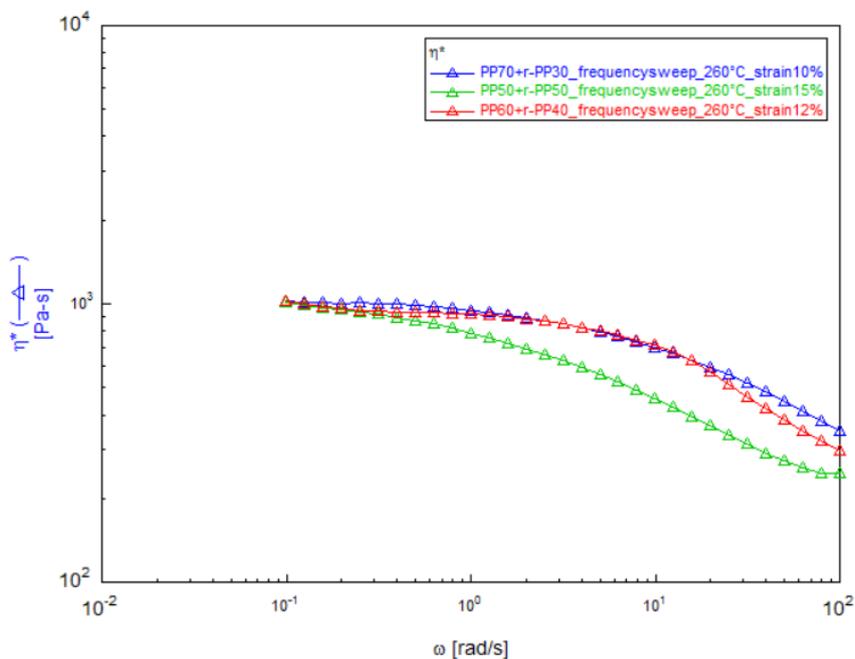


Figura 3.1.1.6- Grafico di comparazione delle curve reologiche delle composizioni a base PP alla temperatura di 260°C

In figura 3.1.1.6 sono mostrate le curve reologiche delle composizione alla temperatura di 260°C ed è possibile notare che la curva della composizione 70/30 e 50/50 sono piuttosto simili per quanto riguarda il modulo fino ad alte frequenze, dove il comportamento di shear thinning è più evidente nella composizione

60/40. D'altronde la composizione 50/50 si discosta dalle precedenti all'aumento della frequenza e per alte frequenze viene meno il comportamento di shear thinning. Il modulo della viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura.

Date le curve che raggruppano i materiali a base PP è possibile notare che all'aumentare della percentuale di r-PP all'interno del materiale, tende ad aumentare il modulo della viscosità e l'andamento risulta essere più Newtoniano. È possibile notare inoltre che il modulo della viscosità aumenta sia all'aumentare della temperatura di prova che della percentuale di r-pp all'interno del materiale polimerico. Ad alte frequenze è preferibile avere un comportamento di shear thinning, quindi una minore viscosità, che permette di avere una fase di estrusione più facile. Mentre a basse frequenze è ottimale una situazione di aumento della viscosità, ossia la presenza di un effetto di yield stress, che permette di avere stabilità dimensionale del filamento stampato e depositato sul supporto. Il miglior materiale a base PP secondo la prova reologica per la stampabilità secondo tecnica 3DP è il 50/50 in base alla temperatura di stampa 3D utilizzata in questo lavoro di tesi che è stata pari a 260°C. [27]

3.1.1.2 Materiali Biopolimerici

Le prove reologiche delle composizioni biopolimeriche sono state effettuate a tre differenti temperature. Una prima prova a 190°C per studiare il comportamento del materiale alla temperatura di estrusione, a 200 °C per le caratteristiche reologiche alla tipica temperatura di stampa in 3DP e a 180°C per avere il comportamento ad una temperatura inferiore

Vengono elencate di seguito le curve reologiche ottenute.

PLA

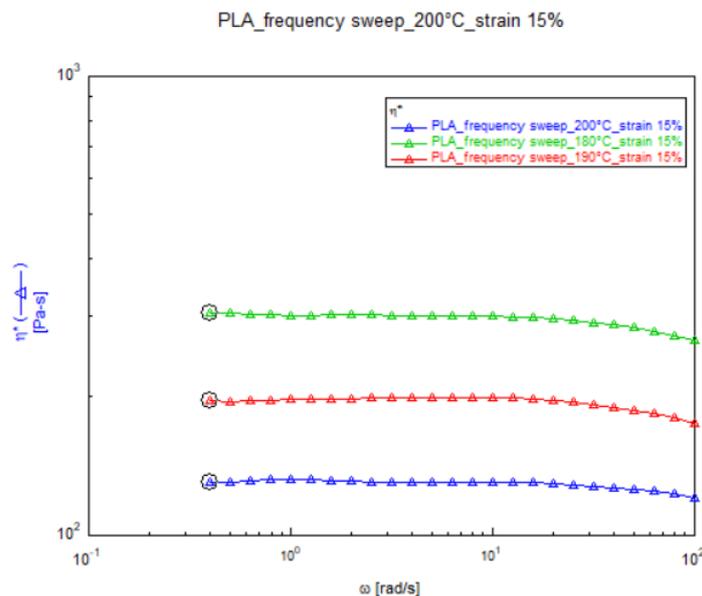


Figura 3.1.1.7 – Curva reologica PLA di frequency sweep

In figura 3.1.1.7 è mostrata la curva reologica del PLA effettuata a 180,190 e 200 °C. Si nota come il modulo della viscosità aumenta al diminuire della temperatura, inoltre il comportamento è puramente newtoniano. È presente inoltre un lieve shear thinning ad alte frequenze.

PLA60PBS40

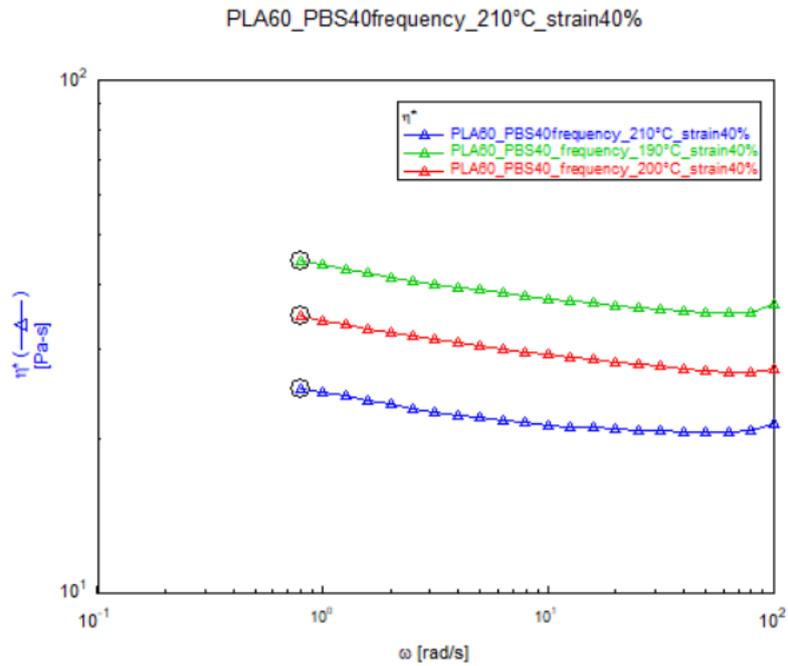


Figura 3.1.1.8 – Curva reologica PLA60/PBS40 di frequency sweep

In figura 3.1.1.8 mostra la curva reologica della composizione 60/40 biopolimerica. E' possibile notare un aumento della viscosità al diminuire della temperature ed un aumento del modulo della viscosità ad alte frequenze, contrario al shear thinning, che mostra un comportamento sfavorevole alla stampa 3DP. Infatti, per avere un'estrusione dall'ugello di stampa favorevole alla stampa 3DP è utile avere un abbassamento della viscosità complessa ad alte frequenze per avere una minore pressione di estrusione, mentre a basse frequenze è utile un effetto di yield stress che porta ad un aumento della viscosità complessa e permette di avere un filamento depositato dimensionalmente stabile senza colatura.

PLA50PBS40PHB10

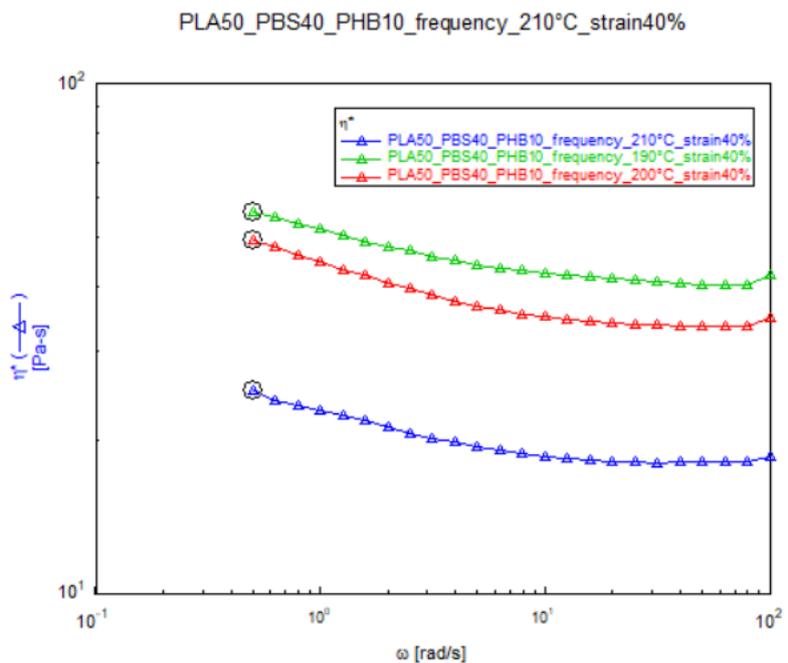


Figura 3.1.1.9 – Curva reologica PLA50/PBS40/PHB10 di frequency sweep

In figura 3.1.1.9 è mostrata la curva reologica del blend polimerico ternario PLA/PBS/PHB in concentrazioni 50/40/10 eseguita a strain 40% ed a diverse temperature 190,200 e 210°C. Anche in questo caso l'assenza del comportamento di shear thinning ad alte frequenze porta ad una cattiva stampabilità della composizione. A basse frequenze sembra essere preponderante il comportamento non newtoniano con un aumento della viscosità per yield stress ma i punti tendenti allo zero di velocità angolare non sono totalmente affidabili.

PLA60PBS30PHB10

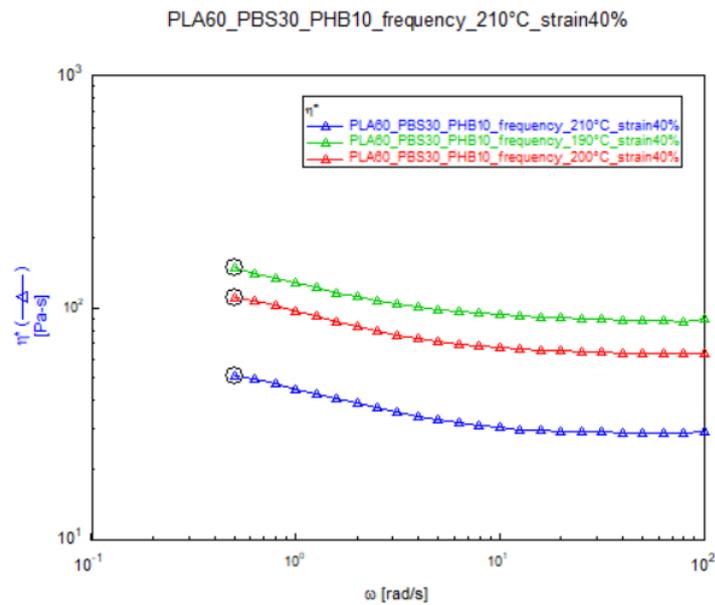


Figura 3.1.1.10 – Curva reologica PLA60/PBS30/PHB10 di frequency sweep

In figura 3.1.1.10 sono mostrate le curve reologiche della composizione biopolimerica ternaria 60/30/10 a diverse temperature quali 180,190 e 200°C. È possibile notare a basse frequenze è predominante il comportamento newtoniano per le curve a 190 e 200°C, mentre ad alte frequenze non è presente shear thinning.

3.1.1.2.1 Considerazione Biopolimeri

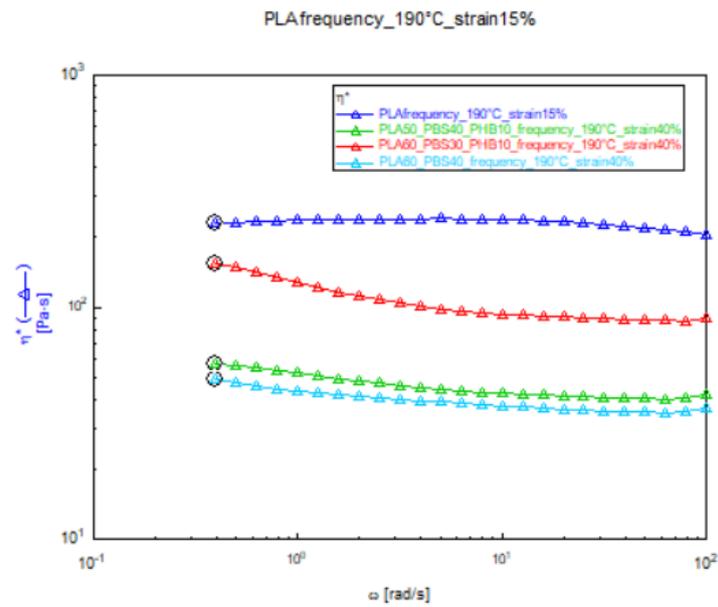


Figura 3.1.1.11 – Grafico che mostra le quattro curve delle diverse composizioni biopolimeriche alla temperatura di 190°C

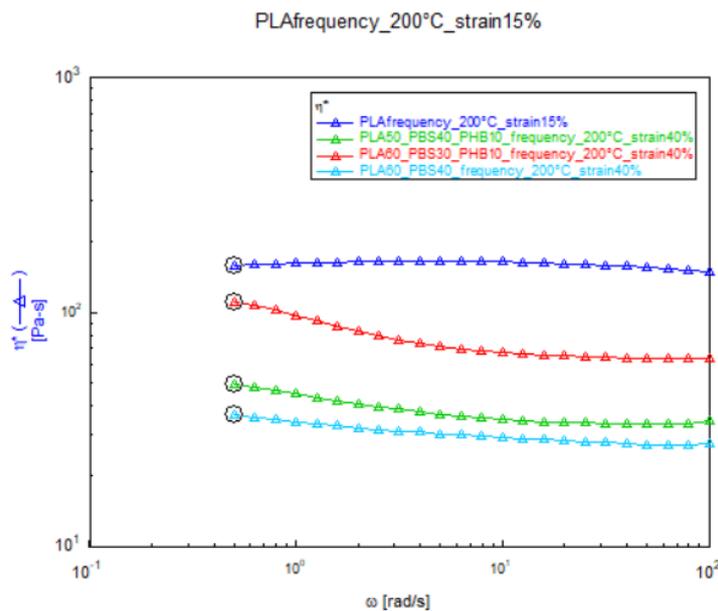


Figura 3.1.1.12 – Grafico che mostra le quattro curve delle diverse composizioni biopolimeriche alla temperatura di 200°C

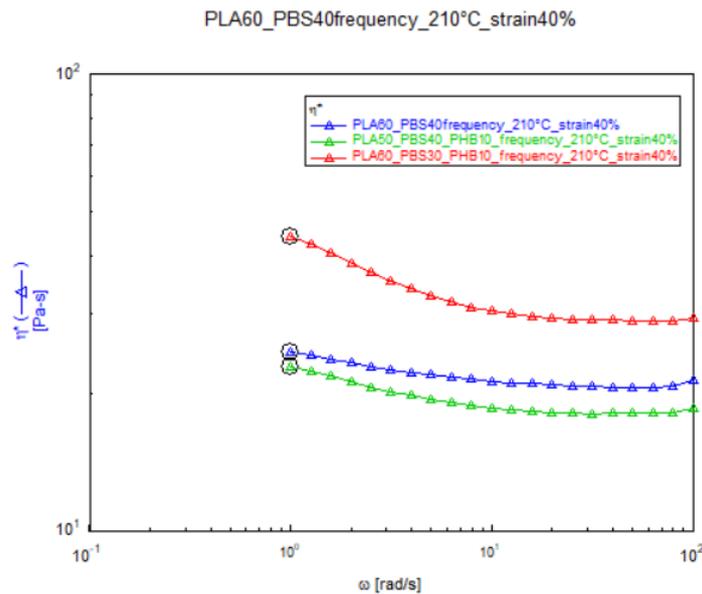


Figura 3.1.1.13 – Grafico che mostra le quattro curve delle diverse composizioni biopolimeriche alla temperatura di 210°C

Per quanto riguarda le composizioni biopolimeriche è possibile notare che per tutte le temperature investigate, l'aggiunta al blend polimerico del PBS o PHB ha effetto benefico per la stampabilità secondo tecnica 3DP. Infatti dai grafici risulta che il PLA puro presenta comportamento puramente Newtoniano, mentre nelle miscele il comportamento tende a diminuire fino ad arrivare ad un comportamento debolmente non-Newtoniano a basse frequenze di oscillazione, ciò è benefico per la stampabilità 3DP del materiale sia dal punto di vista della stabilizzazione dimensionale a basse frequenze per yield stress che per la non gocciolatura all'uscita dell'ugello di estrusione.

Il miglior materiale per la stampabilità 3DP è il materiale con comportamento il più non-newtoniano possibile, ossia la composizione 60/30/10 soprattutto per l'analisi a 210°C che è la più vicina alla temperatura utilizzata per la stampa dei biopolimerici (215°C) ma presenta anche il modulo della viscosità complessa alla temperatura di 210°C più elevata rispetto alle altre composizioni e di conseguenza una pressione maggiore nell'ugello per essere estrusa.

3.1.2 DSC

Per quanto riguarda gli studi termici sui materiali ed il relativo calcolo della cristallinità percentuale (X_c) è stata utilizzata la seguente formula:

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

Dove: ΔH_m rappresenta l'entalpia di fusione ricavata dalla prova, ΔH_m^0 rappresenta l'entalpia di fusione del polimero 100% cristallino e x è la frazione in peso di riempitivo. Per quanto riguarda i valori dei polimeri puramente cristallini sono stati utilizzati: 93,6 J/g , 110,5 J/g , 146 J/g, 207 J/g rispettivamente per il PLA, PBS , PHB e PP. Per quanto riguarda i materiali biopolimerici che posseggono un picco di cristallizzazione a freddo (cold crystallization) l'entalpia di fusione viene definita come la differenza tra l'entalpia del picco endotermico di fusione e l'entalpia di cristallizzazione a freddo.

3.1.2.1 Materiali a base PP

I termogrammi DSC dei materiali a base pp vengono riportati in figura 3.2.1.1 ed è possibile notare che ,per tutte le composizioni, è presente un picco esotermico caratteristico di cristallizzazione durante la rampa di raffreddamento a temperatura di 120°C. Inoltre, sono presenti altri due picchi endotermici a temperatura di circa 125°C e 166°C, questi sono rispettivi del Polietilene e del PP. [28] Il termogramma DSC del polietilene mostra un picco endotermico di fusione rispettivamente a 115°C (LDPE) e 137°C (HDPE). [31] In Tabella 3.2.1.1 sono riportate le temperature caratteristiche con l'entalpia di fusione dei materiali a base PP.

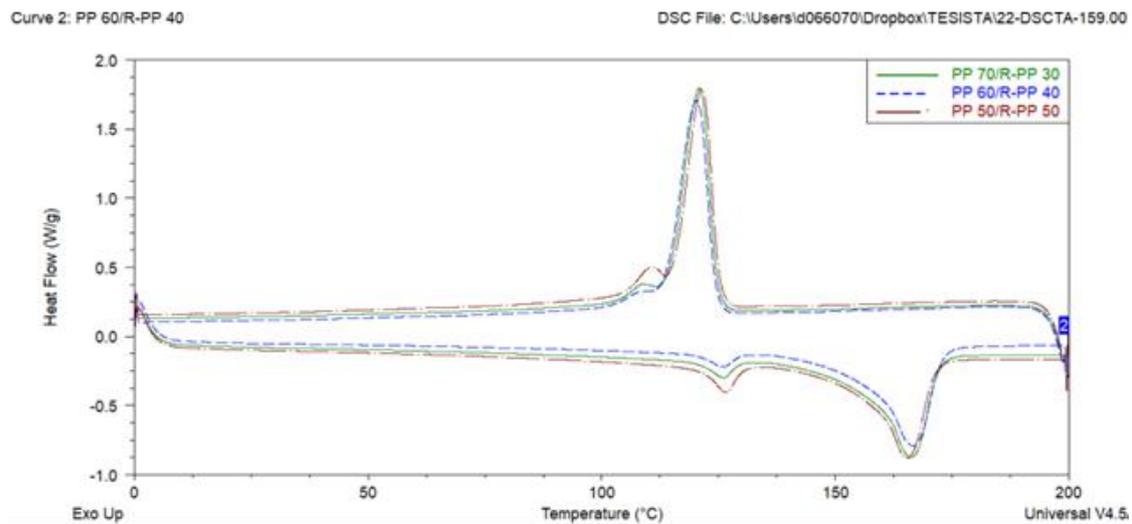


Figura 3.2.1.1- Termogramma DSC dei materiali a base PP

Materiale	Tc	Tm	ΔH_m	Xc
PP/r-PP	°C	°C	J/g	%
70/30	120	166	52,8	36
60/40	120	166	53,45	43
50/50	121	165	43,5	42

Tabella 3.2.1.1 – Tabella che riassume i valori ricavati dalla prova DSC dei materiali a base PP

Per quanto riguarda la stampa 3DP è necessario un materiale dove la parte cristallina è presente in percentuale più bassa possibile, questo perché durante il raffreddamento del filamento la parte cristallina ed amorfa tendono a raffreddarsi in modo differente e quindi creare delle tensioni all'interno del manufatto che portano a rottura del pezzo stampato 3D o modifiche dimensionali del filamento. Secondo la tabella 3.2.1.1 e la figura 3.2.1.2 è possibile osservare che il materiale meno cristallino è la composizione 70/30 e quindi la migliore composizione per la stampa 3DP. Ciò potrebbe essere dovuto alla fase di riciclo meccanico che, a causa degli sforzi applicati al materiale, diminuisce il peso molecolare medio e quindi diminuiscono le proprietà meccaniche come l'efficacia dell'impacchettamento delle macromolecole per formare la fase cristallina (figura 3.2.1.2).

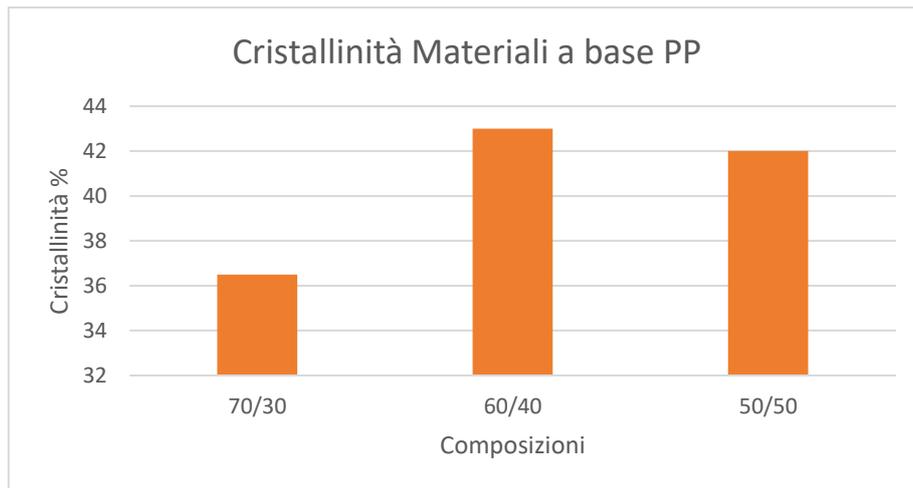


Figura 3.2.1.2 – Istogramma che mostra i valori di cristallinità del PP nelle diverse composizioni a base PP

3.1.2.2 Materiali biopolimerici

In figura 3.2.1.3 sono riportati i termogrammi dei materiali biopolimerici. La curva di colore verde si riferisce al PLA puro (curva verde) ed è possibile notare che non è presente un picco esotermico di cristallizzazione durante la curva di raffreddamento, mentre è presente un picco endotermico di fusione alla temperatura di 169°C ed una temperatura di transizione vetrosa a circa 60°C. Per quanto riguarda il termogramma dei blend polimerici a base PLA è possibile osservare che: è presente un picco esotermico di cristallizzazione alla temperatura di 75°C, un picco endotermico di fusione alla temperatura di 169°C ed un picco esotermico di cold crystallization alla temperatura di 95°C [30]. Inoltre, è assente il picco endotermico di fusione del PHB attorno ai 146°C, questo probabilmente per la ridotta quantità di PHB nel blend. Per il calcolo della cristallinità dei blend biopolimerici il valore dell'entalpia di fusione (ΔH_m) è stato depurato del valore dell'entalpia di cold crystallization. In tabella 3.1.1.2 sono riportati i valori delle temperature caratteristiche (°C) per ogni blend polimerico e le relative entalpie (J/g).

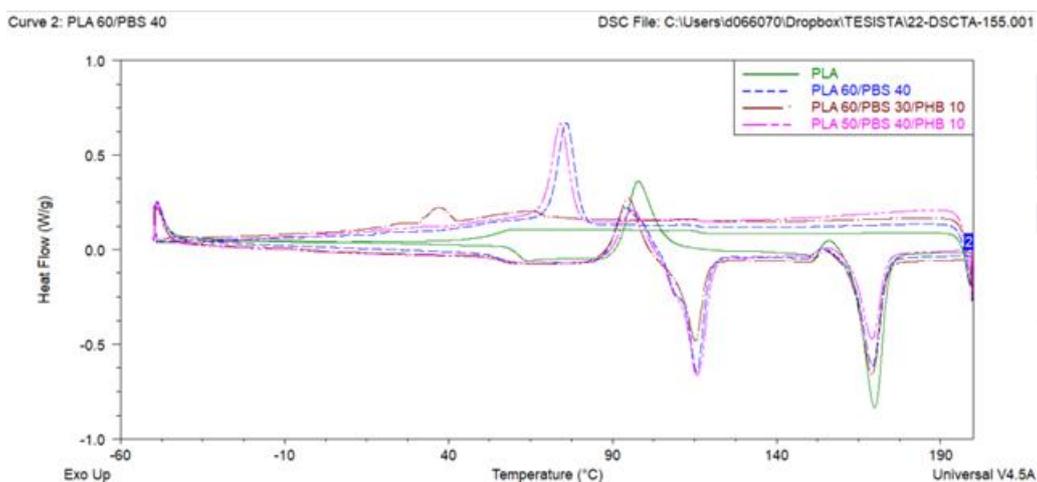


Figura 3.2.1.3- Termogramma DSC materiali biopolimerici

Materiale	Tc	Tcc	ΔH_{cc}	Tm1	ΔH_1	Tm2	ΔH_2	Xc1 (PLA)	Xc2 (PBS)
PLA/PBS/PHB	°C	°C	J/g	°C	J/g	°C	J/g	%	%
PLA	---	97	18,4	169	37,5	---	---	20,3	---
60/40	75	94	15,9	169	25,0	115	22,2	16,2	50,2
60/30/10	---	95	14,9	168	27,0	115	15,6	21,2	47,3
50/40/10	74	96	10,0	169	18,2	115	27,7	17,6	62,8

Tabella 3.1.1.2 – Valori delle temperature ed entalpie caratteristiche delle composizioni biopolimeriche

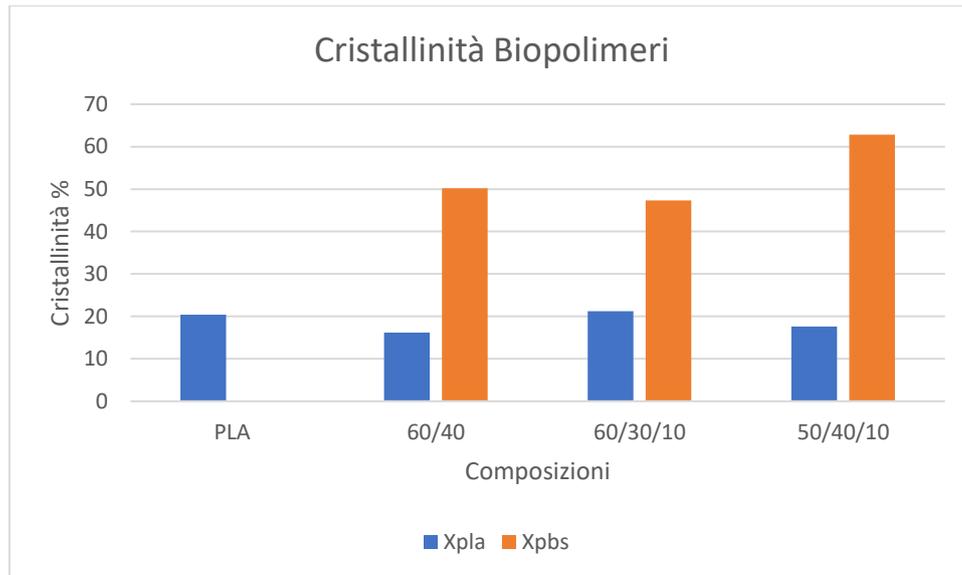


Figura 3.1.1.4 – Istogramma che mostra i valori di cristallinità del PP nelle diverse composizioni biopolimeriche

In figura 3.1.1.4 viene riportato l'istogramma che mostra le percentuali di cristallinità nei diversi blend polimerici, è possibile notare che il colore blu viene utilizzato per il PLA e l'arancione per il PBS. E' possibile notare che la cristallinità del PLA diminuisce se viene aggiunto il PBS all'interno del blend. Inoltre, la temperatura di cold crystallization diminuisce lievemente quando viene aggiunto il PLA e PBS al blend polimerico, ciò indica che il PBS e il PHB promuovono la cold crystallization spostandola a valori di temperatura inferiori. Infatti, come mostrano precedenti studi, viene migliorata la mobilità delle catene localmente e di conseguenza viene favorito l'impacchettamento in fase cristallina. La presenza del PBS e PHB sembra agisca come centro di nucleazione del PLA. L'effetto del PHB invece sembra essere contrario all'effetto del PBS, aumentando la temperatura di cold crystallization [29]

3.1.3 Prova di Trazione Injection Moulding

Quindi dopo la fase di compounding parte dei pellet sono stati utilizzati per produrre i provini ad osso di cane per injection molding utilizzati come riferimento e studiare la modifica delle proprietà meccaniche con i provini stampati in 3DP. Nella sezione 3.1.3.1 e 3.1.3.2 verranno mostrate le curve medie delle prove di trazione rispettivamente delle composizioni a base PP e biopolimeriche.

3.1.3.1 Materiali a base PP

Di seguito verranno elencate quindi le composizioni a base PP e le relative curve di trazione. Le curve di trazione sono state ottenute tramite il dinamometro Instron e tramite l'utilizzo di excel sono state create ed

elaborate le curve medie. I valori ottenuti dai grafici di modulo, sforzo a snervamento, deformazione a snervamento, deformazione a rottura e sforzo a rottura vengono mostrati nella sezione 3.1.3.1.1

PP50-rPP50

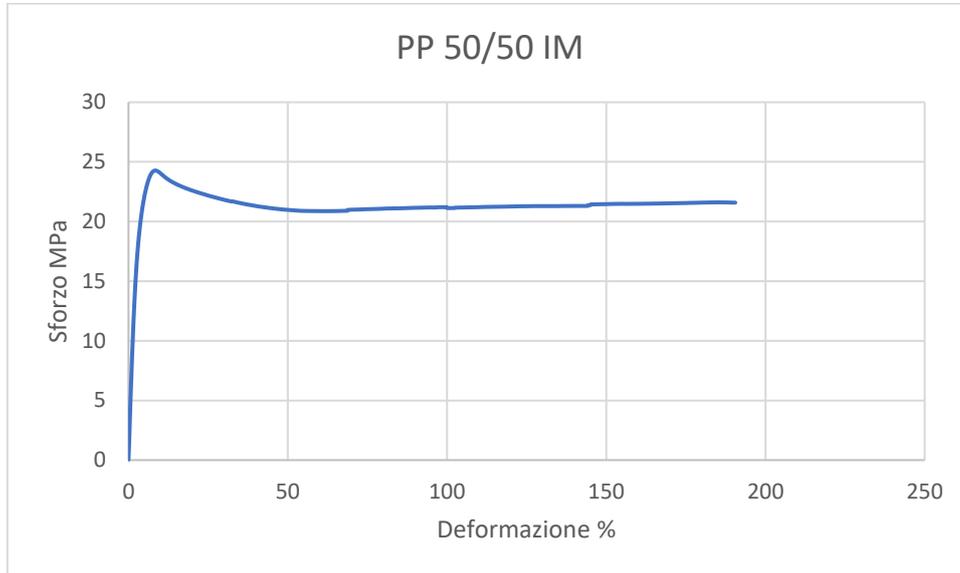


Figura 3.1.3.1- Curva media delle prove a trazione eseguite sui provini ad osso di cane della composizione PP50/r-PP50

Date le curve dei materiali a base PP è possibile osservare che si tratta di materiali duttili con caratteristiche di elevato comportamento plastico, infatti è possibile osservare l'effetto di strizione all'aumento di deformazione.

PP60-rPP40

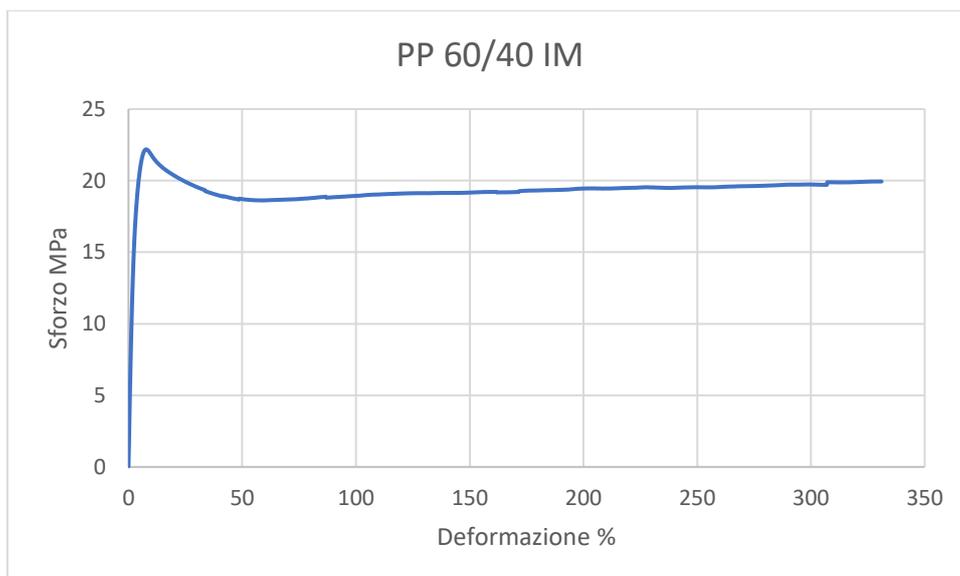


Figura 3.1.3.2- Curva media delle prove a trazione eseguite sui provini ad osso di cane della composizione PP60/r-PP40

PP70-rPP30

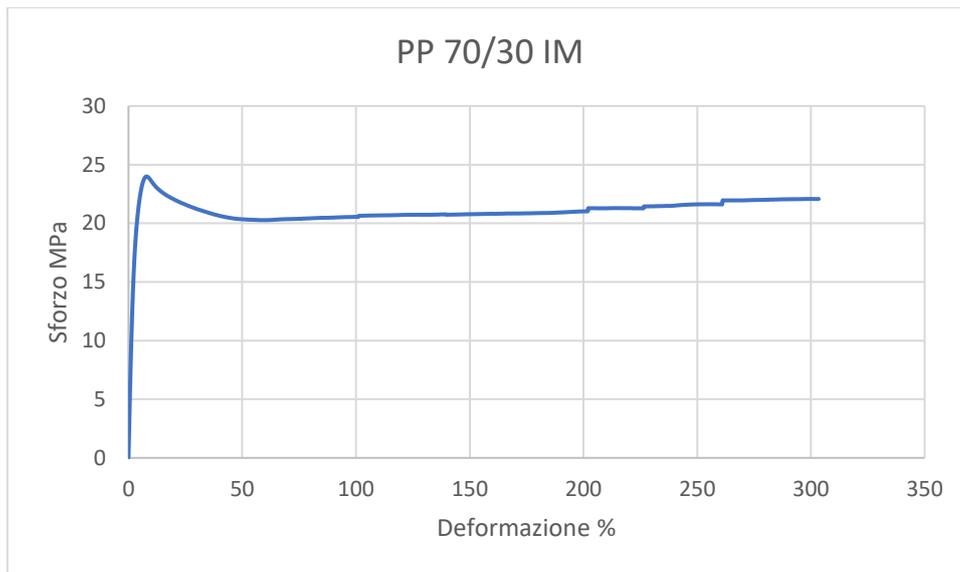


Figura 3.1.3.3- Curva media delle prove a trazione eseguite sui provini ad osso di cane della composizione PP70/r-PP30

3.1.3.1.1 Considerazioni sulle prove di trazione su materiali a base PP

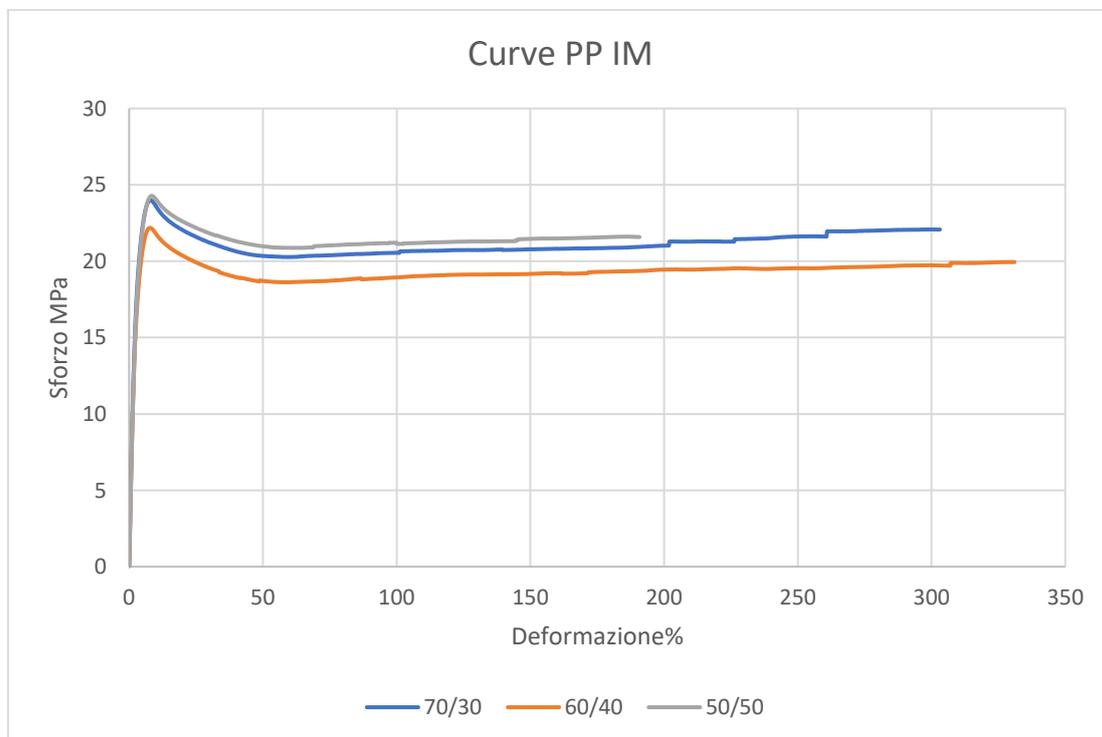


Figura 3.1.3.4- Diagramma che mostra le curve medie risultanti dalla prova di trazione dei materiali a base PP

In base ai dati forniti dalle prove di trazione sui provini di PP/r-PP è possibile notare che il contenuto di r-PP modifica le proprietà meccaniche del materiale polimerico; infatti, il contenuto di infusi ed elementi estranei derivanti dal processo di riciclo forma un materiale con difetti che diminuiscono le proprietà meccaniche. Il modulo elastico diminuisce all'aumentare del contenuto di r-PP come anche la deformazione a rottura, mentre rimane relativamente costante lo sforzo a rottura e snervamento. Inoltre tutte le composizioni presentano deformazione a rottura molto variabile a causa della presenza degli infusi all'interno dell'r-PP. Infatti come mostrato in tabella 3.1.3.4 è possibile notare che il modulo cala da 803 Mpa della composizione 70/30 fino a 736 Mpa della composizione 50/50. La deformazione a rottura diminuisce all'aumentare della concentrazione di r-PP, questo è dovuto alla presenza degli infusi che si comportano come punti di concentrazione di sforzo e portano il materiale a rottura precoce rispetto a concentrazioni di r-PP inferiori. Inoltre, anche la distribuzione delle deformazioni a rottura si allarga all'aumento dell'r-PP.

Materiale	Modulo	Deformazione a Snervamento	Sforzo a Snervamento	Deformazione a Rottura	Sforzo a Rottura
PP/r-PP IM	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)
70/30 IM	803	7.9	23.8	300	22
60/40 IM	766	7.8	22.2	320	20
50/50 IM	736	8.5	24.3	170	22

Tabella 3.1.3.1 – Tabella riassuntiva delle curve medie delle prove di trazione a base PP

3.1.3.2 Materiali Biopolimerici

Di seguito verranno elencate le composizioni biopolimeriche e le relative curve di trazione. Le curve di trazione sono state ottenute tramite il dinamometro Instron e tramite l'utilizzo di excel sono state create le curve medie. I valori ottenuti dai grafici di modulo, sforzo a snervamento, deformazione a snervamento, deformazione a rottura e sforzo a rottura vengono mostrati nella sezione 3.1.3.2.1

PLA

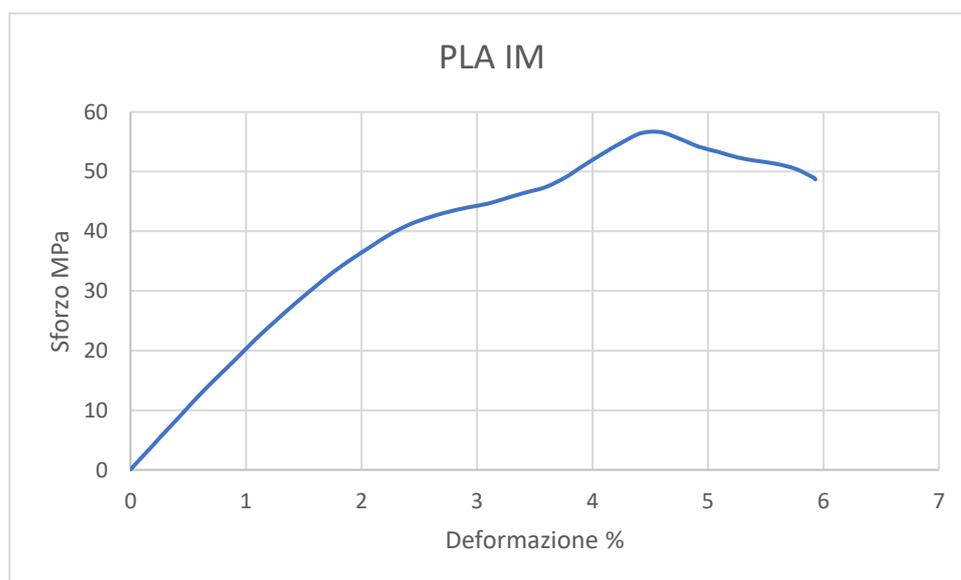


Figura 3.1.3.4- Curva media delle prove a trazione eseguite sui provini ad osso di cane della composizione PLA puro

Dai dati forniti è possibile osservare che come anticipato in letteratura il comportamento del PLA è un comportamento di tipo fragile.

PLA60PBS40

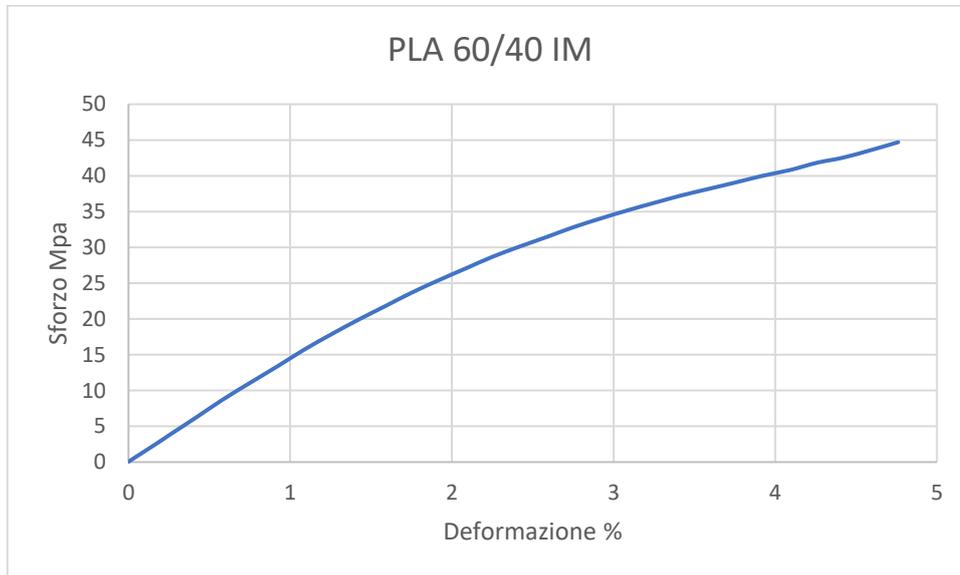


Figura 3.1.3.5- Curva media delle prove a trazione eseguite sui provini ad osso di cane della composizione PLA60/PBS40

Come è possibile osservare nell'immagine 3.1.3.5 il comportamento della composizione biopolimerica binaria PLA60/PBS40 risulta in un comportamento fragile, diversamente da come osservato in letteratura dove l'aggiunta del PBS dovrebbe migliorare la duttilità del PLA, ma la curva risultante è invece fragile. Si conclude quindi che per questo blend la duttilità non viene migliorata. Inoltre il modulo elastico del blend 60/40 abbassa il modulo rispetto al PLA, infatti il modulo passa da 2100 a 1400 MPa .

PLA60PBS30PHB10

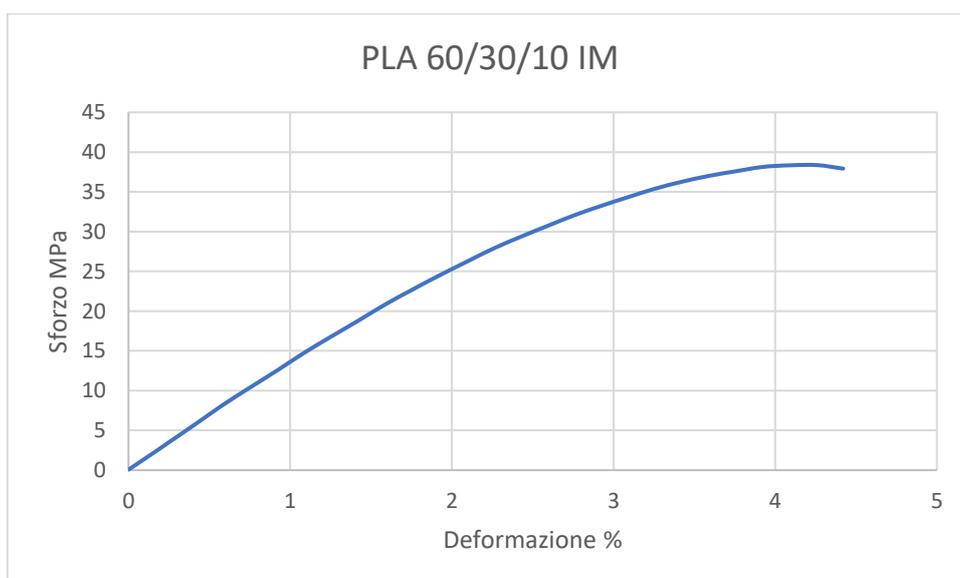


Figura 3.1.3.6- Curva media delle prove a trazione eseguite sui provini ad osso di cane della composizione PLA60/PBS30/PHB10

Per quanto riguarda la composizione 60/30/10 la prova di trazione risulta in un comportamento fragile e quindi neanche in questo caso viene migliorata la duttilità. Inoltre il modulo elastico è simile alla composizione binaria 60/40.



Figura 3.1.3.7 – Fotografia dei provini ad osso di cane dopo la prova a trazione

L'andamento generale è simile ad un materiale fragile ma a volte il provino non si rompeva di netto continuando la prova di trazione. La sezione diminuiva drasticamente continuando l'allungamento del provino, come è possibile osservare in figura 3.1.3.7 . Probabilmente questo è dovuto alla presenza localmente di una parte preponderante di PLA rispetto agli altri componenti. La parte finale della curva è in ogni caso rivolta verso il basso, dimostrando che le catene sono completamente distese e la rottura è causata da una rottura a catena delle stesse.

PLA50PBS40PHB10

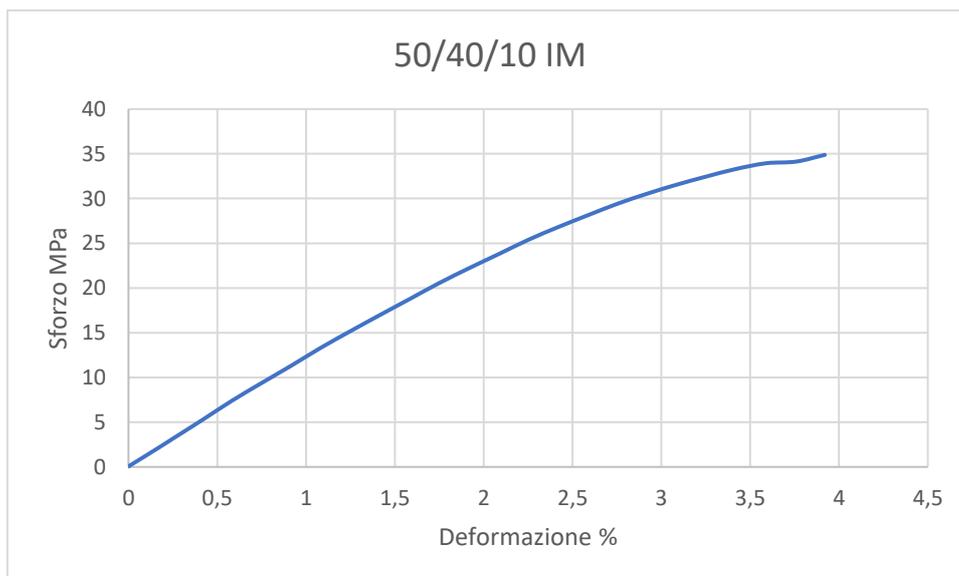


Figura 3.1.3.8- Curva media delle prove a trazione eseguite sui provini ad osso di cane della composizione PLA50/PBS40/PHB10

Per quanto riguarda la composizione 50/40/10 si tratta sempre di un comportamento fragile ed il modulo elastico diminuisce ulteriormente fino a 1253 MPa.

3.1.3.2.1 Considerazioni sulle prove di trazione su biopolimeri

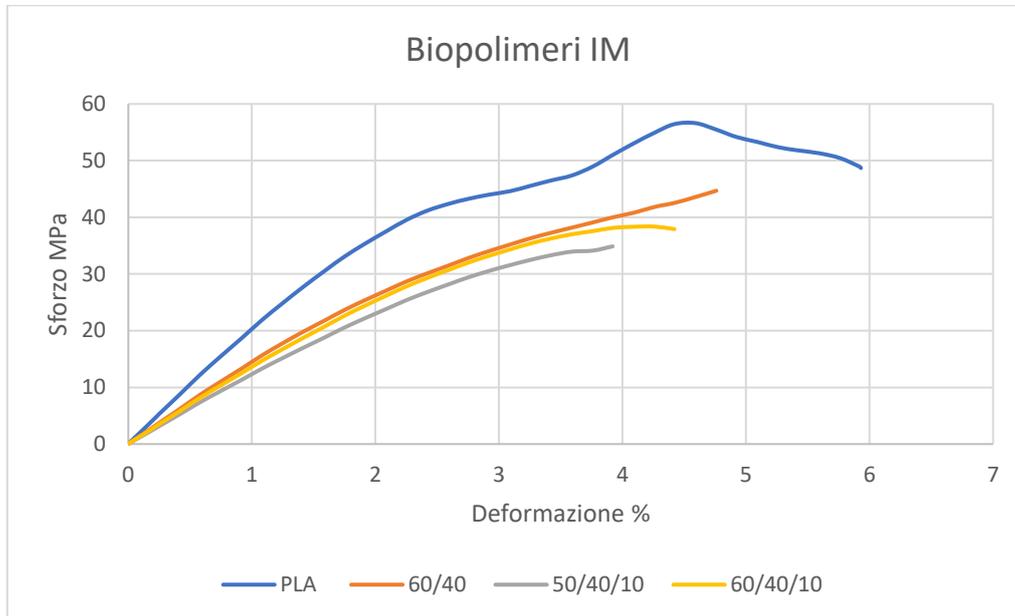


Figura 3.1.3.9 – Diagramma delle curve medie biopolimeriche. Dall’alto verso il basso si riferiscono rispettivamente al PLA puro, 60/40, 60/30/10 e 50/40/10

In base ai risultati delle prove di trazione sui biopolimeri è possibile notare che il modulo elastico e lo sforzo a rottura aumenta all’aumentare della presenza di PLA, il quale presenta comportamento fragile. La composizione PLA60PBS30PHB10 presenta il valore più grande di deformazione a rottura ma il più basso valore medio di sforzo a rottura. In Tabella 3.1.3.8 sono riassunti i valori medi ottenuti dalla prova di trazione dei materiali biopolimerici, il valore in parentesi è riferito alla deviazione standard ed in figura 3.1.3.9 le curve. L’inserimento di PBS dovrebbe migliorare la duttilità e quindi diminuire la fragilità rispetto al PLA puro, eppure date le curve di trazione la fragilità è il comportamento comune a tutte le composizioni biopolimeriche. In tabella 3.1.3.2 è possibile osservare che il modulo varia da 2110 a 1253 con la diminuzione della concentrazione di PLA. La presenza del PBS e OHB ha un effetto infragilente sul blend polimerico rispetto al PLA puro.

Materiale	Modulo	Deformazione a Rottura	Sforzo a Rottura
	(MPa)	(%)	(MPa)
PLA 100 IM	2110	4.9	49
PLA 60/40 IM	1488	4.8	45
PLA 60/30/10 IM	1394	4.3	38
PLA 50/40/10 IM	1253	3.9	35

Tabella 3.1.3.2 – Tabella riassuntiva delle curve medie delle prove di trazione a base PLA

3.2 Processo per ottenimento del filamento

Per quanto riguarda la formazione dei filamenti per la stampa 3D, sono stati recuperati i pellet delle composizioni binarie e terziarie e rifusi con l'ausilio dell'estrusore FelFil Evo. In particolar modo sono stati presi i sacchetti stoccati ed estratti per un ammontare di circa 300g da inserire all'interno del serbatoio dell'estrusore. Dopo una breve fase di pulitura della camera del materiale precedentemente estruso è cominciata la formazione dei filamenti per stampante 3D.

Questa fase ha presentato difficoltà specifiche per la tipologia di materiale e verranno spiegate in dettaglio di seguito.

3.2.1.1 Materiali a base PP

PP

Per la ri-estrusione e la formazione dei filamenti di PP sono state necessarie alcune prove modificando la temperatura di estrusione, rpm, dimensioni dell'ugello e il cosiddetto 'set mode' che permette di modificare la velocità di tiraggio del filamento.

Per tutte le composizioni di polipropilene (Puro, 70/30, 60/40, 50/50 ed r-PP) sono state utilizzate le impostazioni riportate in tabella 3.2.1.1. Dove le voci: T Estrusione si riferisce alla temperatura di estrusione utilizzata (°C), Ugello si riferisce al diametro dell'ugello utilizzato (mm), rpm si riferisce alla velocità di rotazione della vite, Metri/min si riferisce alla produzione di filamento in metri al minuto e infine A medio si riferisce all'ampereaggio e quindi al consumo del motore dell'estrusore.

Materiale	Essiccazione	T Estrusione	Ugello	rpm	metri/min	A medio
PP/r-PP	X	210°C	2.6 mm	7	0.47	0.5
PP Puro	X	210°C	2.6 mm	7	0.8/1	0.5

Tabella 3.2.1.1 - Parametri per la produzione dei filamenti a base PP per 3DP

I filamenti delle composizioni 60/30 e 50/50 sono state riestruse a causa dell'ovalizzazione dei filamenti stessi in alcuni tratti causati dalla scarsa omogeneità del raffreddamento della parte cristallina del materiale. Questo ha portato infatti a problematiche sulle dimensioni non costanti del filamento che non rendevano possibile la fase di stampa 3D a causa delle dimensioni della bocca della stampante, valori di diametro superiori ai 2mm non rendevano possibile l'utilizzo del filamento.

Parte cristallina e parte amorfa posseggono un diverso grado di raffreddamento e generano sul filamento delle tensioni che risultano come una 'ovalizzazione'. Questo è stato un problema che è stato superato ri-estrudendo una seconda volta le composizioni e allungando la zona di raffreddamento allontanando i macchinari, così è stato possibile ottenere un filamento dimensionalmente adeguato.

Altra nota è stata la presenza di infusi all'interno del PP riciclato. Le particelle solide di infuso tendevano ad agglomerarsi sulla superficie del filamento così da aumentare il diametro e rendere impossibile l'entrata all'interno della bocca della stampante; quindi, soprattutto per tentare la stampa della composizione di 100% r-pp, è stata necessaria una carteggiatura superficiale del filamento rimuovendo così gli infusi superficiali.

La composizione 70/30 ed PP Puro sono state le migliori composizioni per l'ottenimento di filamenti adeguati, mentre le composizioni 60/40 e 50/50 sono state ottenute ma sono stati eseguiti tentativi sui parametri per le problematiche di agglomerazione di infusi all'interno dell'ugello di estrusione per la maggiore percentuale di r-PP.

Si è reso possibile, inoltre, avere una produzione di filamento di 0.4-0.6 metri/minuto per tutte le composizioni.

3.2.1.2 Materiali Biopolimerici

Come anticipato precedentemente una prima fase di essiccazione di 15h a 65 °C è stata eseguita sui pellet di miscele prima di essere estrusi. Ma durante l'estrusione è stata riscontrata presenza di bolle all'interno degli estrusi uscendo dall'ugello dell'estrusore. Probabilmente questo è dovuto al tipo di essiccatore fornito che non permette un insufflaggio di aria secca. Quindi la temperatura è stata alzata a 80°C e chiusa la ventola dell'essiccatore per l'ottenimento di una qualità migliore di essiccazione. Si è deciso di usare l'accortezza per tutte le composizioni biopolimeriche, di non avvolgere il filamento su bobine perché già durante i primi tentativi esso, durante la solidificazione, tendeva a prendere una forma circolare dovuta alla bobina stessa. Infatti, a causa della fragilità delle composizioni non è stato possibile tirare il filamento per inserirlo all'interno della bocca della stampante senza che si spezzasse e rompesse, una soluzione attuabile per evitare questo problema è l'utilizzo di una stampante in ambiente riscaldato per aumentare la plasticità dei filamenti.

L'opzione attuabile in sede è stata quindi riestrudere la composizione cercando di ottenere un angolo di curvatura che fosse un compromesso tra fragilità intrinseca della composizione, della sua stoccabilità e possibilità di inserirlo nel sistema di essiccazione.

Inoltre, le capacità adesive alle superfici delle composizioni biopolimeriche hanno creato problematiche durante la filatura dell'estruso e sono stati eseguiti tentativi con materiali differenti trovati in laboratorio, come cuscinetti in Kevlar o vari materiali per evitare che gli estrusi aderissero agli anelli del sistema di raffreddamento ma senza risultati.

È stato notato che le composizioni ternarie (rispetto alla binaria o PLA puro) si attaccavano molto più facilmente alle superfici, accumulandosi e fermando quindi la produzione del filamento. Inoltre, le temperature di estrusione sono state mantenute più vicine possibile alla temperatura di melting per evitare degradazioni dei polimeri stessi.

PLA

Sono stati eseguiti due differenti tentativi per il PLA puro; infatti, la prima prova di estrusione si è dovuta rifare ed è stata necessaria una seconda prova con pellet di PLA puri senza una fase iniziale di estrusione di compounding per miscelazione del melt.

Prima Prova (PLA1)

La prima prova è stata eseguita con essiccazione di 15h a 65°C ma la presenza di bolle è stata preponderante. Il PLA del primo tentativo (estruso, pellettizzato e riestruso per l'ottenimento del filamento) è denominato PLA1. Inoltre, il filamento di PLA1 è risultato totalmente di colore 'grigio' con piccole macchie nere all'interno invece che trasparente, questo è stato dovuto probabilmente ad un componente all'interno dell'estrusore deteriorato che rilasciava pezzetti di materiale nero durante l'estrusione (probabilmente PETG nero) come mostrato in figura 3.2.1. Questo problema è stato rilevato anche durante l'estrusione del PP Puro (bianco) ma il colore era confinato e ristretto ad una piccola parte del filamento ed è stato possibile eliminare la parte interessata senza altre conseguenze. Probabilmente i materiali biopolimerici analizzati posseggono una capacità di miscelazione col materiale migliore rispetto agli a base PP.



Figura 3.2.1- Fotografia del filamento grigio e sporco di PLA1

Seconda Prova (PLA2)

Il PLA estruso direttamente per la formazione del filamento senza passare da una prima estrusione e pellettizzazione è denominato invece come PLA2.

La seconda prova è stata eseguita essiccando 24h a 80°C e in questo caso si è prodotto un filamento pulito, di diametro costante e con una minima presenza di bolle. Il PLA2 non ha subito la prima fase di estrusione durante il compounding. I parametri della seconda prova sono stati i seguenti: T=185°C, rpm=5 , Diametro medio=1.7 mm

È stato notato che il PLA ad rpm superiori a 5 e a temperature inferiori a 175°C tende a formare un agglomerato all'interno della camera dell'estrusore fermando la produzione. La tabella 3.2.1.2 mostra i parametri utilizzati per la produzione dei filamenti dei due PLA.

Materiale	Essiccazione	T Estrusione	Ugello	rpm	metri/min	A medio
PLA1	15h ,65°C	190°C	2.6 mm	6	0.45	0.6
PLA2	15h ,80°C	185°C	2.6 mm	5	0.45	0.4

Tabella 3.2.1.2- Tabella riassuntiva dei parametri del PLA1 e PLA2

PLA60/PBS40

Per quanto riguarda la composizione PLA60/PBS40 sono stati riscontrati dei problemi per la formazione dei filamenti per la difficoltà di lavorazione dovuta alla sua bassa viscosità e alla sua capacità di adesione alle superfici; infatti, il filo tendeva ad aderire ed accumularsi sugli anelli delle ventole di raffreddamento fermando la produzione. Date queste proprietà è stato utilizzato un raffreddamento ad acqua improvvisato basato sul tentativo di 'congelare' le catene polimeriche all'uscita dall'estrusore e creando un filamento perlomeno utilizzabile. E' stato quindi formato il filamento di questa composizione secondo i parametri sotto riportati in tabella.

Materiale	Essiccazione	T Estrusione	Ugello	rpm	metri/min	A medio
PLA/PBS	16h ,65°C	172 °C	2.6 mm	5	1.03	0.4

Figura 3.2.1 - Tabella riassuntiva dei parametri di estrusione della composizione PLA60/PBS40

Per quanto riguarda questa composizione sono stati riscontrate le seguenti problematiche:

- Dimensioni del filamento estruso irregolari dovute alla tempra ad acqua e l'impossibilità di essere tirato adeguatamente per la formazione di un filamento stabile dimensionalmente. La temperatura dell'acqua non è stata regolabile.
- La fragilità del filamento ha reso impossibile la stampa 3D perché (avendo preso la forma della bobina su cui è stato arrotolato) una volta tirato si spezzava. Una soluzione attuabile è stata riscaldare in forno alla temperatura di 80°C una parte del filamento così da avere una plasticità sufficiente ad essere allungato e avere una forma più rettilinea.
- Presenza di bolle

Quindi la combinazione di vuoti dovuti alle bolle e fragilità del filamento ha reso le fasi successive complesse ed ardue, senza riuscire ad ottenere un filamento utilizzabile.

PLA60/PBS30/PHB10

La composizione PLA60/PBS30/PHB10 è stata estrusa due volte per riuscire ad ottenere un filamento utilizzabile; infatti, il primo tentativo presentava bolle e sporcizia dovute ad una cattiva essiccazione e alla presenza di particelle estranee all'interno della camera dell'estrusore. La presenza di vuoti non permetteva l'inserimento del filamento all'interno della stampante a causa della sua fragilità e di conseguenza è stato necessario riestrudere la composizione. La seconda estrusione è stata eseguita dopo 15h a 80°C e ventola dell'essiccatore chiusa.

L'estruso, uscendo dall'ugello dell'estrusore, in questo caso non presentava bolle ed era pulito e quindi idoneo a formare il filamento. Inoltre, l'estruso presentava un aspetto opaco e appiccicoso; infatti, dopo vari tentativi è stato possibile riuscire a far passare l'estruso attraverso gli anelli delle ventole per il raffreddamento utilizzando la forza delle ventole per non far toccare nessuna superficie in prossimità dell'ugello dell'estrusore lasciando il tempo al filamento di raffreddarsi superficialmente così da evitare che si appiccicasse e si accumulasse sugli anelli stessi. Aumentando la velocità delle ventole è stato possibile, inoltre, avere un raffreddamento superficiale più marcato così da portare a solidificazione in tempi minori la parte esterna del filamento ed evitare ulteriori problemi negli anelli successivi. I parametri di estrusione utilizzati sono i seguenti: temperatura di estrusione pari a 170°C, rpm pari a 7 e produzione di 1.3 metri/min. È stato ottenuto un filamento continuo di dimensioni medie pari a 1.7 mm.



Figura 3.2.2 - Fotografie dell'estruso uscendo dall'ugello dell'estrusore PLA60/PBS30/PHB10. La foto a sinistra mostra la composizione estrusa a 168°C mentre a destra a 170°C.

Come è possibile osservare in figura 3.2.2 l'estruso a 168°C appare non completamente fuso e possiede la tendenza ad esfoliarsi superficialmente, mentre a 170°C è possibile filarlo ed ottenere il filamento, inoltre è possibile osservare come è stato disposto il sistema di raffreddamento per evitare che toccasse gli anelli.

Problematiche ad ottenere un osso di cane finito e senza troppi difetti durante la fase di stampa 3D

PLA50/PBS40/PHB10

Per quanto riguarda la composizione PLA50/PBS40/PHB10 sono stati utilizzati gli stessi parametri della composizione PLA60/PBS30/PHB10 come per le accortezze usate per l'ottenimento di filamenti idonei.

3.3 Stampa 3D

I pellet delle composizioni polimeriche, dopo essere stati estrusi per la formazione dei filamenti, sono stati stampati in 3D tramite l'utilizzo delle stampanti Prusa Mk2 e Mk3.

I provini ad osso di cane vengono suddivisi in due parti; esterna e interna. La parte interna dei provini rappresenta la parte stampata secondo differenti angolazioni di stampa rispetto alla lunghezza del provino, mentre la parte esterna rappresenta invece i perimetri (o shell) ed ha direzione concorde alla lunghezza del provino stampato. Per ogni composizione, quindi, sono stati formati provini a diverse angolazioni degli strati interni del provino stesso per uno studio aggiuntivo sulle proprietà meccaniche risultanti. Sono stati creati provini con angolazioni dei piani di stampa a 45°, 0° e solo perimetri (Full Shell).

Durante la fase di progettazione dei provini tramite programma Slic3r è stata utilizzata la preimpostazione come base 'Verbatin PP' per tutte le composizioni contenenti PP e 'Generic PLA' per le composizioni con PLA, e successivamente modificati i parametri per ottimizzare la stampa 3D. È stato caricato il file .stl del provino per ottenere le dimensioni e gli angoli di curvatura corretti (Speciment ISO 527A-5A).

Per quanto riguarda le composizioni in PP è stato utilizzato una base di stampa chiamata 'raft', il motivo è stato che durante la stampa il materiale tendeva a staccarsi del piano di stampa rendendo la stampa inutile come è possibile notare in figura 3.3.1.3. È stato provato ad utilizzare un tappetino di PP ma il problema persisteva. Inoltre, durante la taratura magnetica dell'asse delle Z della stampante rilevava un'altezza del piano errata. Quindi si è utilizzato un fondo di scotch da pacchi con presenza di raft per aumentare l'area e quindi la forza adesiva complessiva. Inoltre, la distanza raft/provino è stata settata a 0.1 mm, questo perché

con 0.2 mm il provino risultava troppo distante dal raft e la precisione e dimensionalità spaziale finale risultava scarsa, mentre con valore 0.0 mm il raft risultava troppo adeso al provino per essere rimosso con facilità. La distanza 0.1 mm è risultata un compromesso tra stabilità dimensionale e facilità di rimozione del raft. In figura 3.2.3 è possibile vedere una foto dei provini a base PP stampati secondo le differenti inclinazioni di stampa.

Per quanto riguarda le composizioni di PLA invece non è stato necessario utilizzare materiali di supporto.



Figura 3.2.3 - Fotografia dei provini ottenuti in ordine da sinistra a destra per injection moulding, 3DP 0°, 3DP 45° e Full Shell

3.3.1 Ottimizzazione per ossi di cane

In questa sezione della tesi verranno discussi i procedimenti utilizzati e i problemi riscontrati con le soluzioni trovate durante la fase di stampa 3D degli ossi di cane per ogni composizione. Come nei capitoli precedenti verranno distinti i materiali secondo la classificazione a base PP e biopolimeri.

Come anticipato precedentemente anche la fase di stampa 3D è stata complessa e lunga. Le composizioni a base PP e biopolimeriche hanno infatti mostrato differenti problematiche relative alla fase di stampa. Sono stati creati molti .gcode per riuscire ad ottenere la disposizione, numero, inclinazione e parametri dei provini ad osso di cane ottimale.

3.3.1.1 Materiali a base PP

In questa sezione verrà discussa la metodologia di formazione dei provini a base PP e i relativi problemi tipici delle composizioni con relative soluzioni.

PP Puro

Per quanto riguarda tutte le composizioni contenenti PP è stato necessario l'utilizzo di un supporto di materiale aggiuntivo chiamato 'raft'. Ciò è dovuto al fatto che durante la stampa l'estruso non aderiva in

modo efficace al letto di stampa, anche modificando la temperatura del bed stesso. E' stato tentato inoltre di aumentare l'adesione tramite l'utilizzo di un tappetino di PP e di scotch tape ma senza risultati soddisfacenti; nel caso del tappetino di PP, durante la calibrazione magnetica dell'asse z, i sensori non percepivano la presenza dello strato aggiuntivo del tappetino e di conseguenza il primo layer veniva 'scavato' all'interno del tappetino. Inoltre tramite la modifica delle impostazioni del .gcode per aumentare l'altezza del primo strato o sul display stesso della stampante è stato possibile stampare le composizioni in PP ovviando al problema ma senza aderenza al tappetino stesso. Utilizzando invece lo scotch da pacchi come supporto il materiale polimerico fuso si fondeva con esso, rendendo molto difficoltosa la rimozione dal letto di stampa senza imporre sollecitazioni sul provino ed impossibile la separazione del provino dallo scotch.

Quindi è stato utilizzato il raft su scotch tape. Ciò ha permesso di aumentare l'area di aderenza tra estruso e letto di stampa per cercare, inoltre, di diminuire l'effetto di imbarcamento tipico del PP. Il raft è stato progettato di 4 strati, con distanziamento di 0.1 tra ultimo strato del raft e primo strato del provino, a 90° l'uno dall'altro e con bassa densità di riempimento per una rimozione più facile del provino. La presenza del raft ha portato ad altri inconvenienti come la sua aderenza e quindi rimozione dal provino. Una strategia funzionante è stata la separazione raft/provino 'a caldo' appena finita la stampa tramite l'utilizzo di una spatola. I provini sono stati disposti come in figura 3.3.1.2 a causa dell'impossibilità di modificare tramite il programma la direzione degli strati di raft stampati dalla stampante. Ciò è risultato un parametro importante poichè il programma realizzava lo strato di raft a contatto con il provino sempre perpendicolare all'osservatore e di conseguenza la rimozione risultava difficoltosa se la direzione delle linee del provino e del raft risultavano concordi. La presenza del raft ha variato il tempo di stampa quasi raddoppiandolo, passando da 7-10 minuti a 15-20 per singolo provino.

Le impostazioni di stampa utilizzate per tutte le composizioni a base PP sono state; Temperatura di estrusione pari a 260°C, Temperatura del bed di stampa pari a 80°C, Flow rate di 100%. Il flow rate utilizzato, ossia la portata di estruso uscente dall'ugello della stampante, è stato quello consigliato dal programma Slic3r per la progettazione dei file .gcode necessari per la stampa.



Figura 3.3.1.2- La fotografia mostra i provini di PP puro stampati in 3DP. E' possibile notare lo scotch tape, il raft e il provino finito.

Le composizioni contenenti PP riciclato, oltre ad avere gli stessi problemi del PP puro durante la stampa, ha presentato il problema degli infusi. Questi segregando sulla superficie dei filamenti, ne modificavano il diametro creando problemi durante il feed dell'estrusore della stampante e durante l'estrusione stessa. Infatti, spesso la stampante 3D si inceppava a causa di agglomerati di infusi accumulati all'interno dell'ugello di diametro 0.4 mm non permettendo un flusso costante e continuo per tutta la fase di stampa.

Se durante la fase di stampa si fosse creato un agglomerato all'interno dell'ugello sarebbe stato necessario mettere in pausa la stampa immediatamente e manualmente così da poter pulire l'ugello altrimenti sarebbe stato necessario ri eseguire la stampa.

I parametri di stampa utilizzati sono stati uguali al PP puro.

La difficoltà e i tempi di stampa per il singolo provino sono risultati crescenti al crescere della percentuale di r-PP a causa della concentrazione crescente di infusi all'interno del materiale polimerico che a volte hanno richiesto di ristampare i provini.



Figura 3.3.1.3- Immagine che mostra la stampa fallita a causa dell'imbarco e non aderenza del provino capovolto (senza raft) al tappetino di PP

I parametri di stampa utilizzati per le composizioni 60/40 e 50/50 sono uguali al PP puro.

r-PP

Non è stato possibile stampare i provini contenenti 100% di r-PP a causa della presenza degli infusi che si accumulavano nell'ugello e non permettendo la fuoriuscita del polimero fuso, questo ha portato alla creazione di provini totalmente inutilizzabili. Vari tentativi sono stati eseguiti per provare a stampare i provini ma senza risultati.

3.3.1.2 Materiali Biopolimerici

Inizialmente le composizioni biopolimeriche sono state estruse per formare i filamenti ma presentavano bolle e sporcizia; quindi, sono state riestruse seguendo i parametri e le strategie approfondite precedentemente. Successivamente sono state stampate con la stampante Prusa MK2 ma senza risultati. Infatti, le composizioni presentavano fragilità e durante il feed del filamento dell'estrusore le composizioni PLA60/PBS30/PHB10 e PLA50/PBS40/PHB10 si esfoliavano come mostrato in figura 3.3.1.5 e in figura 3.3.1.4 rendendo impossibile l'ancoraggio della singola rotella dentata e del filamento presente sulla stampante Prusa MK2. Inoltre, questo problema ha reso impossibile creare pressione sufficiente a livello dell'ugello per l'estrusione a causa della formazione di un vuoto di materiale tra la rotella dentata e quella liscia. Si è reso inevitabile quindi il cambio di stampante con la versione Prusa MK3 per le caratteristiche più aggiornate ed efficienti. Infatti, tramite l'utilizzo della stampante MK3, è stato possibile estrarre le composizioni biopolimeriche grazie alla presenza di sensori che permettevano di percepire in automatico se la calibrazione dell'asse z e il flusso di materiale uscente dall'estrusore fosse corretto, inoltre la presenza della doppia ruota dentata per il feed dell'estrusore

permetteva una più omogenea, distribuita e lieve pressione superficiale sul filamento senza arrivare a rottura all'interno della camera del feeding. Anche tramite l'utilizzo della stampante MK3 sono stati necessari vari tentativi ma sono stati ottenuti i provini ad osso di cane necessari per la prova di trazione.

Le composizioni biopolimeriche sono state stampate con temperatura di estrusione pari a 215°C, direttamente sul letto di stampa senza la presenza di raft e temperatura del bed pari a 60°C. Inoltre, sono stati creati provini con 100 e 110 di flow per cercare di avere provini più pieni e meno difettati. I risultati delle prove meccaniche verranno approfonditi nella sezione 3.3.2 di prove meccaniche di trazione.

Prima di essere stampati con tecnica 3DP tutti i filamenti biopolimerici sono stati essiccati in forno per 15h a 80°C. In figura 3.3.1.6 è mostrata una panoramica dei provini biopolimerici stampati.



Figura 3.3.1.4- Immagine che mostra il filamento spezzato ed esfoliato all'interno del sistema di tiraggio della stampante Prusa MK2 a singola ruota dentata e cuscinetto liscio



Figura 3.3.1.5- Immagini del filamento esfoliato e rotto a causa della singola ruota dentata della stampante Prusa MK2

PLA Puro

Dopo una fase di essiccazione, quindi, sono stati prodotti i provini di PLA puro con orientazioni 45°,90° e full shell a temperatura di estrusione pari a 215°C e temperatura del letto di stampa pari a 60°C. Come anticipato precedentemente è stata utilizzata la stampante Mk2 senza risultati soddisfacenti ma cambiando con la versione Mk3 i provini sono stati formati. Il materiale dei provini appare trasparente e di buona qualità.

Da ricordare che i provini creati di PLA si riferiscono al cosiddetto PLA2, ossia ai pellet di polimero direttamente estrusi per la formazione del filamento.

PLA60/PBS40

Non è stato possibile formare i provini ad osso di cane della composizione PLA60/PBS40 a causa della scarsità di pellet dovuti alla difficoltà di formazione del filamento. Infatti, il feeding all'interno della stampante era impossibilitato dal raggio di curvatura del filamento e della sua fragilità. Inoltre la presenza di bolle per una cattiva essiccazione ha causato una destabilizzazione ulteriore delle proprietà.

PLA60/PBS30/PHB10

I provini di questa composizione sono stati prodotti utilizzando gli stessi parametri utilizzati per il PLA puro.

Per cercare di ottimizzare il processo, inoltre, sono stati prodotti provini con orientazione 45° a 100% e 110% di flow rate, questo per avere uno studio aggiuntivo su provini con un flusso di materiale fuoriuscente dall'ugello superiore del 10% rispetto alla quantità elaborata e consigliata dal programma. I risultati verranno discussi successivamente nella sezione delle prove meccaniche 3.3.2 dei provini ottenuti tramite 3DP. In figura 3.3.1.7 è mostrata una fotografia dei provini mentre vengono stampati dalla stampante Prusa Mk3.

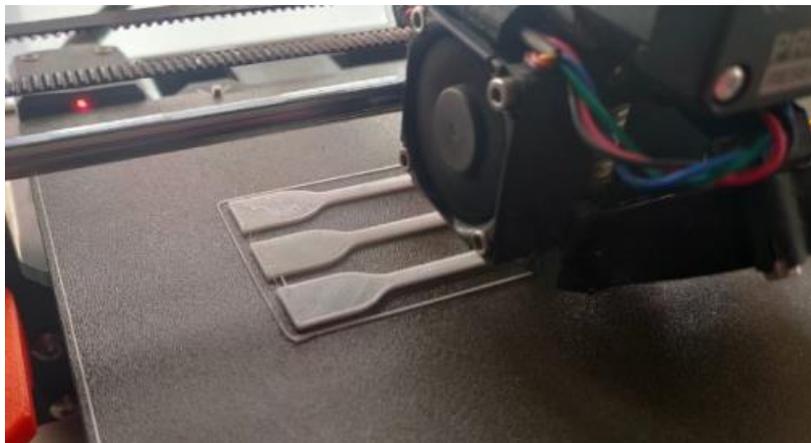


Figura 3.3.1.7- Immagine dei provini ad osso di cane 45° stampanti con stampante Prusa MK3

PLA50/PBS40/PHB10

I provini di questa composizione sono stati prodotti utilizzando gli stessi parametri utilizzati per il PLA puro.

Sono stati prodotti, inoltre, due tipologie di provini con orientazione 45° con 2 e 3 perimetri per avere uno studio aggiuntivo per quanto riguarda la dipendenza del numero di perimetri e le proprietà meccaniche. I risultati verranno discussi successivamente nella sezione delle prove meccaniche dei provini ottenuti tramite 3DP.

3.3.2 Prove di trazione per 3DP

Di seguito vengono mostrate le curve sforzo-deformazione delle prove di trazione dei materiali utilizzati stampati secondo tecnica 3DP. I materiali sono suddivisi in materiali a base PP e biopolimerici. Inoltre per ogni composizione le curve sono state suddivise secondo le inclinazioni di stampa 0°, 45° e Shell e le relative tabelle con i valori di modulo elastico, deformazione e sforzo di snervamento, deformazione e sforzo a rottura. Le curve sforzo deformazione dei materiali a base PP mostrano una prima frattura nella parte bulk del provino e distacco dei due lembi con successivo allungamento e rottura perimetrale del provino. Mentre invece dalle curve biopolimeriche mostrano strizioni improvvise a causa del distacco e rottura prima della parte perimetrale dei provi e poi della parte interna dei provini stampati secondo 3DP.

Per tutte le composizioni stampate 3DP le curve sforzo-deformazione presentano andamenti non lineari durante la fase di strizione del provino; infatti, la parte perimetrale dei provini arriva a rottura prima del bulk nel caso dei biopolimeri e prima nel bulk e successivamente nei perimetri nei materiali a base PP. Ciò produce fratture che spezzano parzialmente il provino, viene considerato questo punto come punto di rottura.

3.3.2.1 Materiali a base PP

In questa sezione vengono mostrati i diagrammi delle prove di trazione relativi ai provini ad osso di cane delle composizioni polimeriche a base PP. Come anticipato precedentemente verranno suddivisi secondo le inclinazioni di stampa 0°,45° e full Shell.

PP

Il polipropilene puro stampato secondo tecnica 3DP è stato utilizzato come riferimento per le composizioni a base PP stampate in 3DP.

0°

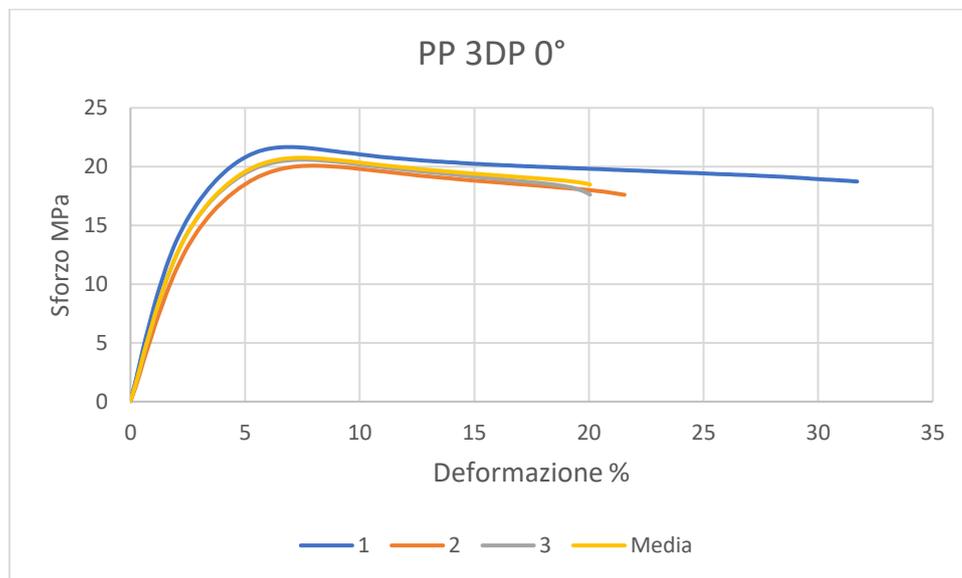


Figura 3.3.2.1.1 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione PP ed inclinazione 0°

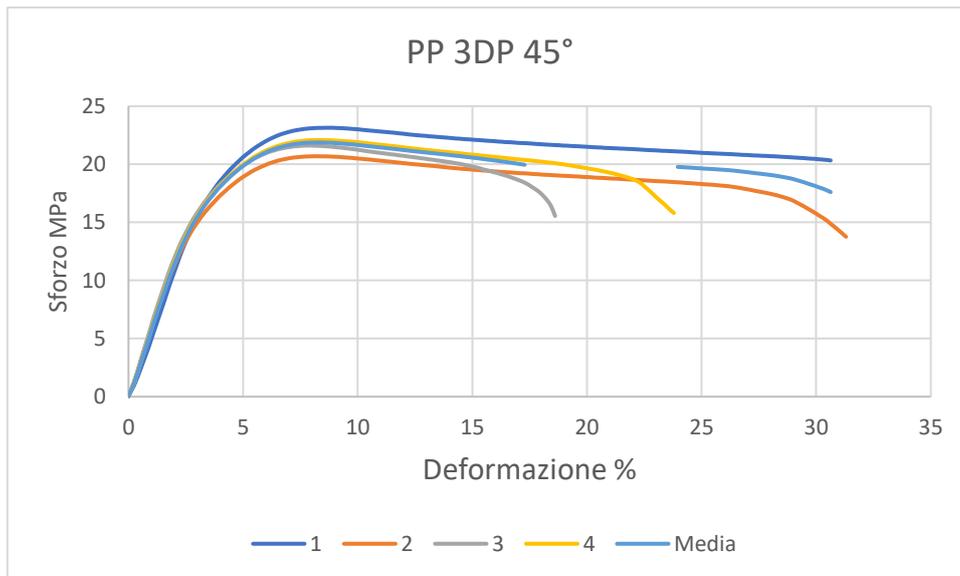


Figura 3.3.2.1.2 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione PP ed inclinazione 45°

Shell

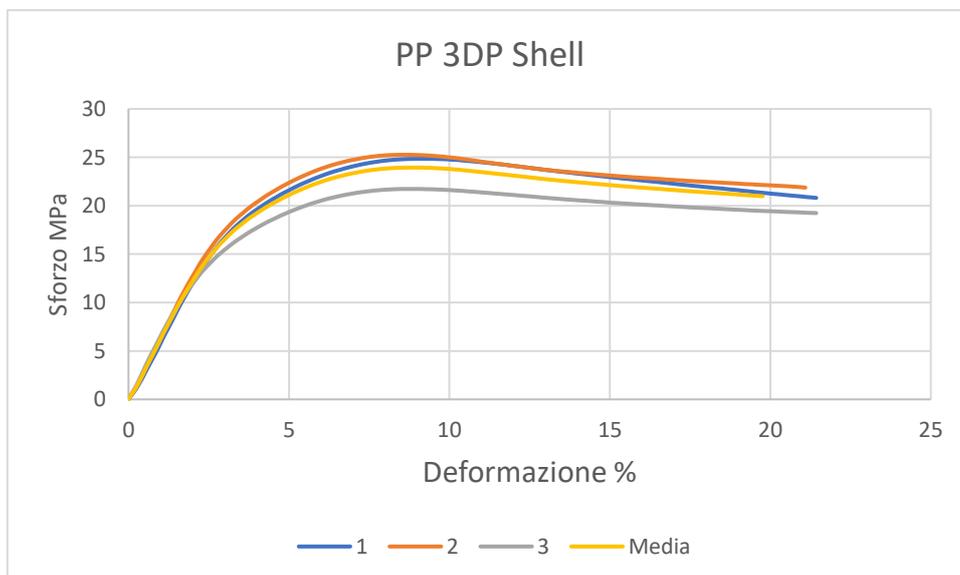


Figura 3.3.2.1.3 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione PP ed inclinazione Shell

Materiale	Modulo	Deformazione a Snervamento	Sforzo a Snervamento	Deformazione a Rottura	Sforzo a Rottura
PP 100% 3DP	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)
0°	649	7.5	20.8	22	18
45°	460	8.2	21	18	20
Shell	491	8.6	24	21	23

Tabella 3.3.2.1- Tabella dei valori significativi di modulo, snervamento e rottura

In tabella 3.3.2.1 vengono riportati i valori significativi estratti dalla prova di trazione ed è possibile notare che il modulo diminuisce cambiando l'inclinazione di stampa. Infatti, i valori di modulo sono superiori nell'inclinazione a 0° (649 MPa) ed inferiori nell'inclinazione 45° (460 MPa). Inoltre, i valori di deformazione e sforzo a snervamento sono superiori nella composizione stampata secondo shell ma il modulo diminuisce rispetto alla composizione stampata a 0°, la deformazione a rottura e lo sforzo a rottura risultano piuttosto stabili attorno al 20% e 20 Mpa rispettivamente anche se la presenza di infusi rende impossibile prevedere la deformazione di rottura.

PP70/rPP30

Per quanto riguarda la composizione a base PP 70/30 è possibile notare che per i provini stampati 3DP rispetto ai provini stampati secondo IM diminuiscono le proprietà meccaniche. Infatti, sia il modulo elastico sia la deformazione a rottura diminuiscono. Per quanto riguarda invece rispetto ai provini di PP puro stampati in 3DP diminuiscono tutte le proprietà meccaniche; infatti il modulo elastico del PP puro è pari a 649 MPa nel caso più elevato, ossia relativo all'inclinazione 0°, che diminuisce fino a 572 MPa della composizione 70/30 stampata Shell vedi tabella 3.3.2.2. Inoltre, diminuiscono anche la deformazione a snervamento e la deformazione a rottura. Anche nei provini stampati in 3DP è stato riscontrato che la presenza degli infusi incide negativamente sulle proprietà meccaniche delle composizioni.

Di seguito vengono elencate i grafici delle curve e le relative tabelle numeriche.

0°

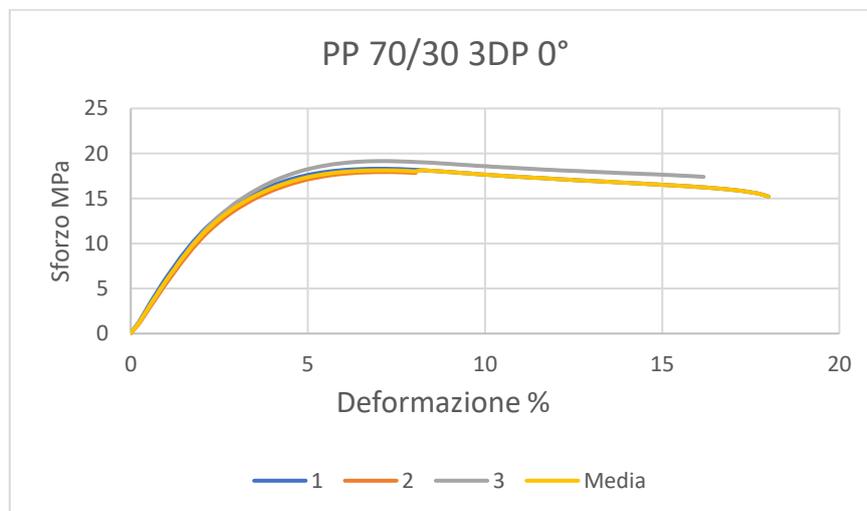


Figura 3.3.2.1.4 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione 70/30 ed inclinazione 0°

45°

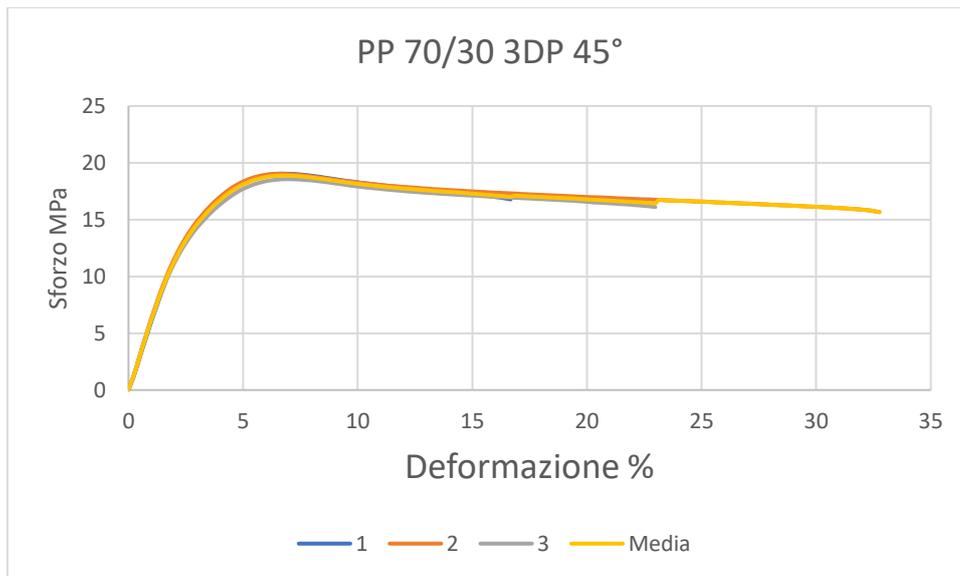


Figura 3.3.2.1.5 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione 70/30 ed inclinazione 45°

Shell

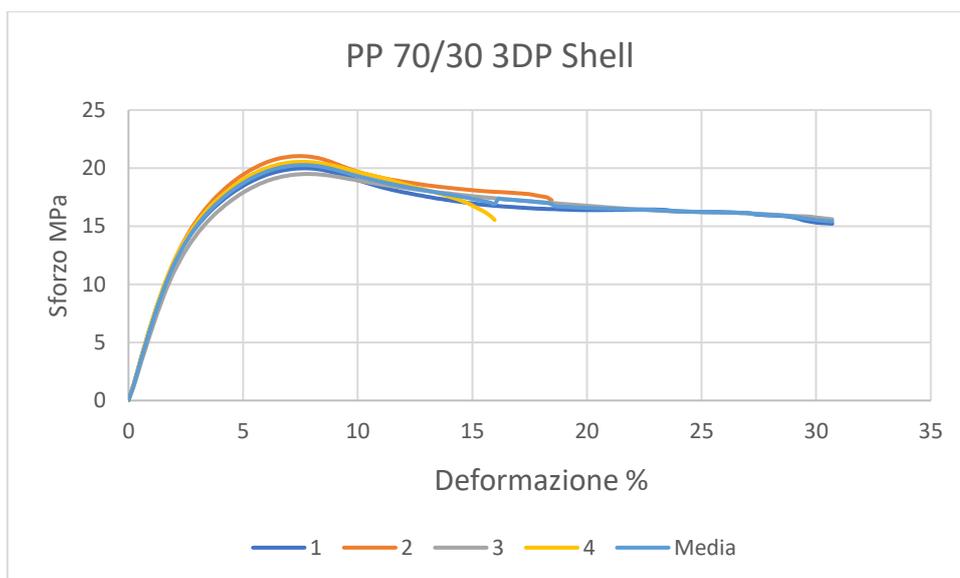


Figura 3.3.2.1.6 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione 70/30 ed inclinazione Shell

Materiale	Modulo	Deformazione a Snervamento	Sforzo a Snervamento	Deformazione a Rottura	Sforzo a Rottura
PP-r-PP	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)
70/30 IM	803	7.9	23.8	300	22
70/30 3DP 0°	506	7	18	16	16
70/30 3DP 45°	526	6.9	18.6	25	17
70/30 3DP Shell	572	7.6	20.2	26	17

Tabella 3.3.2.2- Tabella dei valori significativi di modulo, snervamento e rottura

In tabella 3.3.2.2 viene riportata la tabella dei valori ricavati dai provini stampati con tecnica IM e 3DP. E' possibile notare che il modulo diminuisce rispetto ai provini stampati tramite 3DP ed ,inoltre, diminuisce in modo evidente la deformazione a rottura, infatti , oltre ad una diminuzione nella duttilità dovuto alla presenza di pori e riempimento inefficiente nella tecnica 3DP, è possibile notare che la presenza degli infusi comporta una concentrazione locale degli sforzi che porta ad una rottura precoce del provino nella parte centrale e successivamente nel perimetro del provino.

PP60/rPP40

Per quanto riguarda la composizione 60/30 è possibile notare che diminuisce il modulo elastico (da 766 MPa a 525 MPa) ,la deformazione a rottura, mentre aumenta la deformazione di snervamento lievemente ma ne diminuisce il modulo rispetto ai provini stampati per IM della stessa composizione (Tabella 3.3.2.3).

Rispetto invece al PP puro è possibile notare che aumenta il modulo elastico dei provini a 45° e Shell ma diminuisce lo sforzo a snervamento e sforzo a rottura, mentre invece aumenta la deformazione a rottura dei provini stampati secondo Shell.

Di seguito vengono elencate i grafici delle curve e la relativa tabella numerica 3.3.2.3.

0°

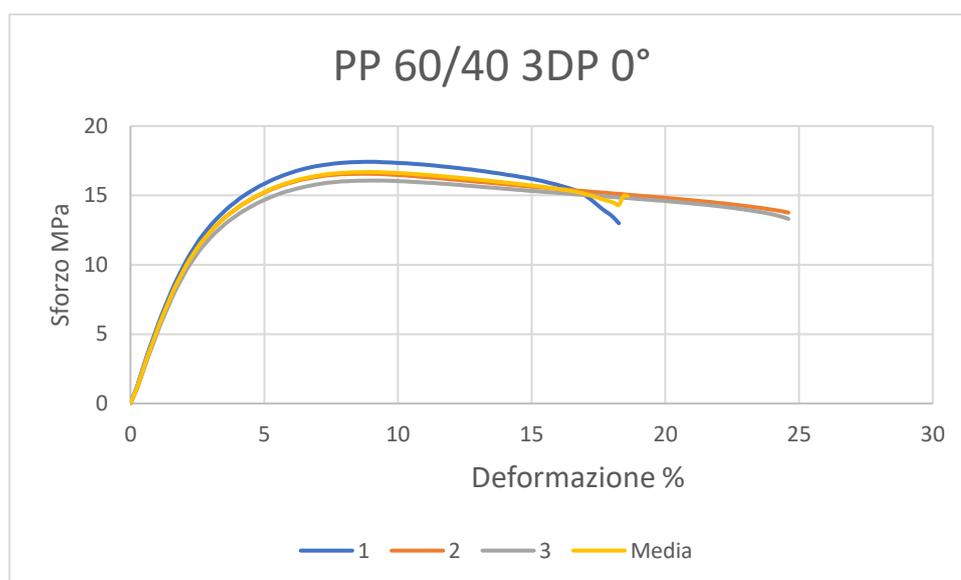


Figura 3.3.2.1.7 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione 60/40 ed inclinazione 0°

45°

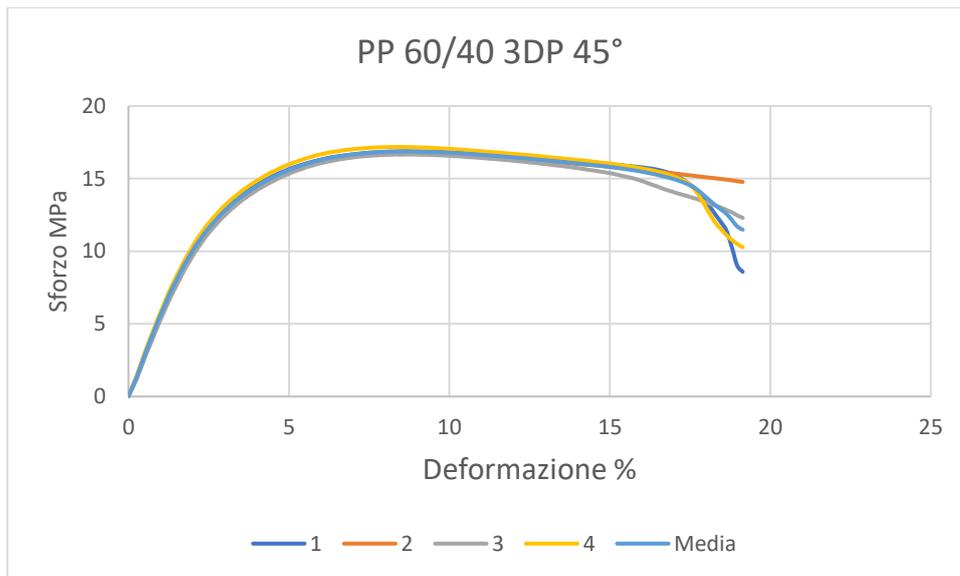


Figura 3.3.2.1.8 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione 60/40 ed inclinazione 45°

Shell

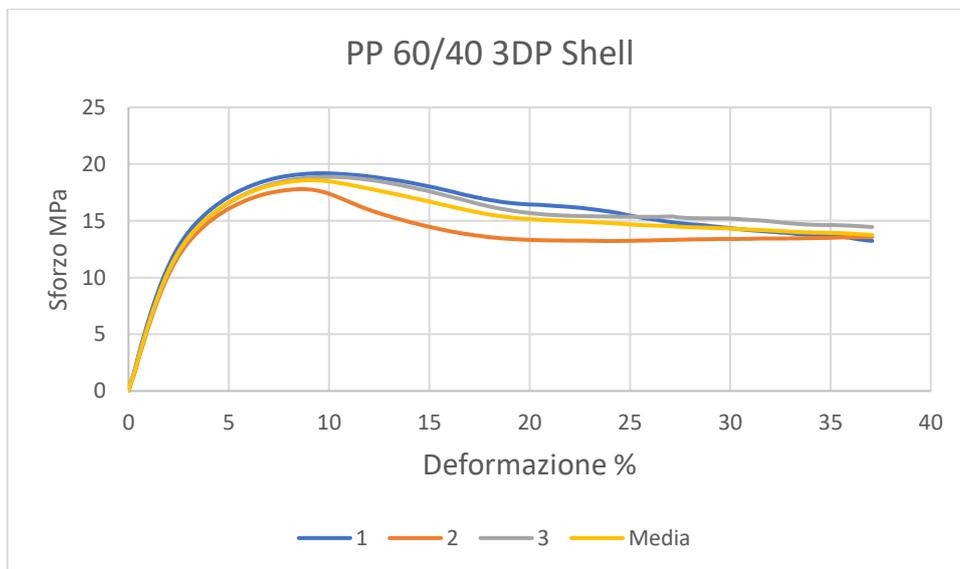


Figura 3.3.2.1.9 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione 60/40 ed inclinazione Shell

Materiale	Modulo	Deformazione a Snervamento	Sforzo a Snervamento	Deformazione a Rottura	Sforzo a Rottura
-----------	--------	----------------------------	----------------------	------------------------	------------------

PP/r-PP	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)
60/40 IM	766	7.8	22.2	320	20
60/40 3DP 0°	459	8.8	16.9	17	15
60/40 3DP 45°	507	8.5	16.8	18	12
60/40 3DP Shell	525	9.5	18.6	37	15

Tabella 3.3.2.3- Tabella dei valori significativi di modulo, snervamento e rottura

PP50/rPP50

I provini stampati in 3DP della composizione 50/50 vedono peggiorate le loro proprietà meccaniche. Infatti, il modulo elastico cala drasticamente da 736 a 481 MPa con l'eccezione dell'inclinazione 45° a 2 perimetri dove diminuisce fino a 617 MPa. Diminuisce anche la deformazione a rottura e lo sforzo a rottura. Da notare però che la deformazione a rottura dell'inclinazione Shell migliora molto nella composizione 50/50 rispetto alle altre inclinazioni passando da 16% a 170%, ciò accade perchè nell'impostazione shell le catene vengono depositate lungo l'asse di trazione della prova e di conseguenza hanno la possibilità di allungarsi totalmente e parallelamente l'una all'altra lungo l'asse di applicazione della forza esercitata durante prova.

In questo caso sono stati formati due differenti configurazioni di stampa dei 45° dove uno ha 2 perimetri mentre l'altro 3. Da questo piccolo studio emerge che un numero maggiore di perimetri incide positivamente sulla deformazione a rottura ma peggiora il modulo elastico.

Anche rispetto al PP puro stampato in 3DP le proprietà meccaniche variano, infatti il modulo aumenta leggermente nelle configurazioni a 45° e Shell, ma soprattutto è evidente un aumento della deformazione a rottura degli shell dove passa da 130% a 328%.

Di seguito vengono elencate i grafici delle curve e le relative tabelle numeriche.

0°

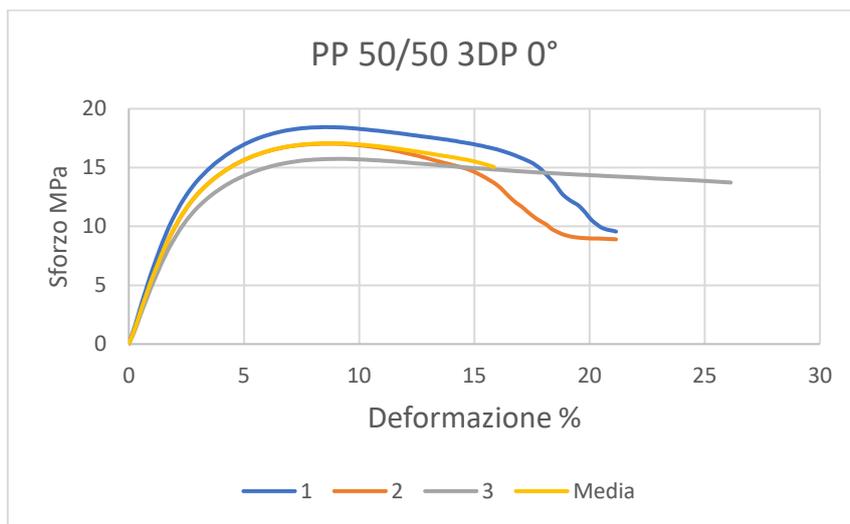


Figura 3.3.2.1.10 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione 50/50 ed inclinazione 0°

45° 3 Perimetri

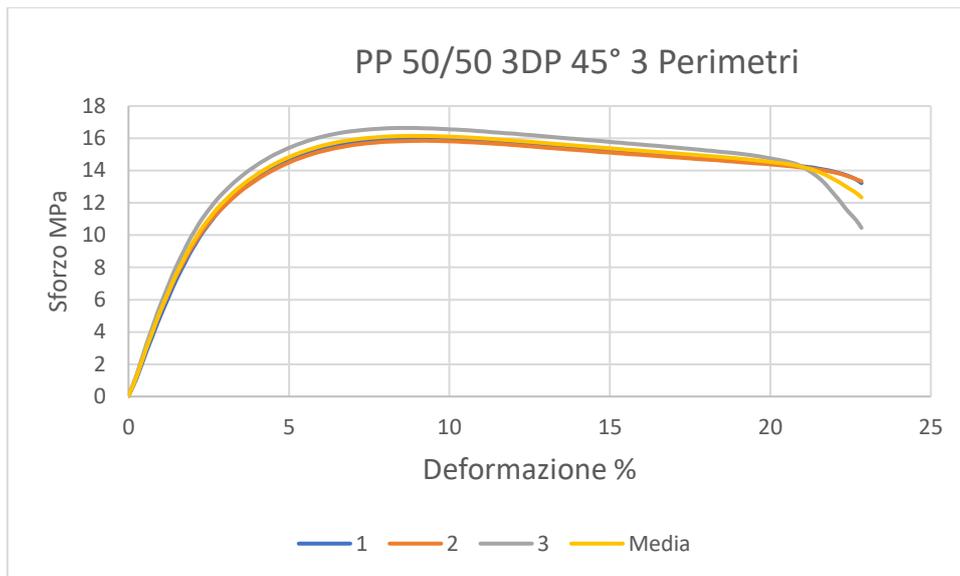


Figura 3.3.2.1.11 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione 50/50 ed inclinazione 45° a 3 perimetri

45° 2 Perimetri

Sono stati formati due differenti tipologie di provini per la composizione 50/50 con inclinazione a 45°, uno dove il numero di perimetri è stato settato a 2 mentre un altro a 3, questo per avere una stima di come il numero di perimetri possa influire sulle proprietà.

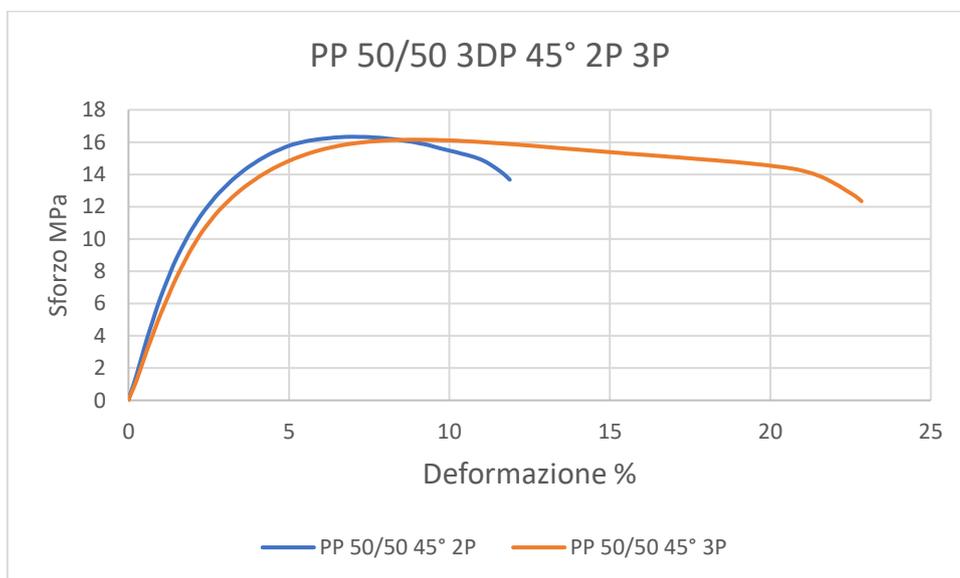


Figura 3.3.2.1.12 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione 50/50 ed inclinazione 45° a 2 perimetri e 3 perimetri

In figura 3.3.2.1.12 sono riportate le curve sforzo-deformazione della composizione a base PP 50/50 stampate con 2 e 3 perimetri esterni. E' possibile notare che il valore di modulo più elevato è relativo al provino stampato con 2 perimetri (pari a 617 MPa), mentre nel provino a 3 perimetri aumenta la deformazione a rottura dal 12% al 22% rendendo il materiale più tenace. Da ciò è possibile concludere che i

perimetri influiscono in modo più significativo sulla deformazione a rottura rispetto alla parte interna del provino che fornisce invece un modulo elastico più elevato ed un comportamento meno plastico e duttile.

Shell

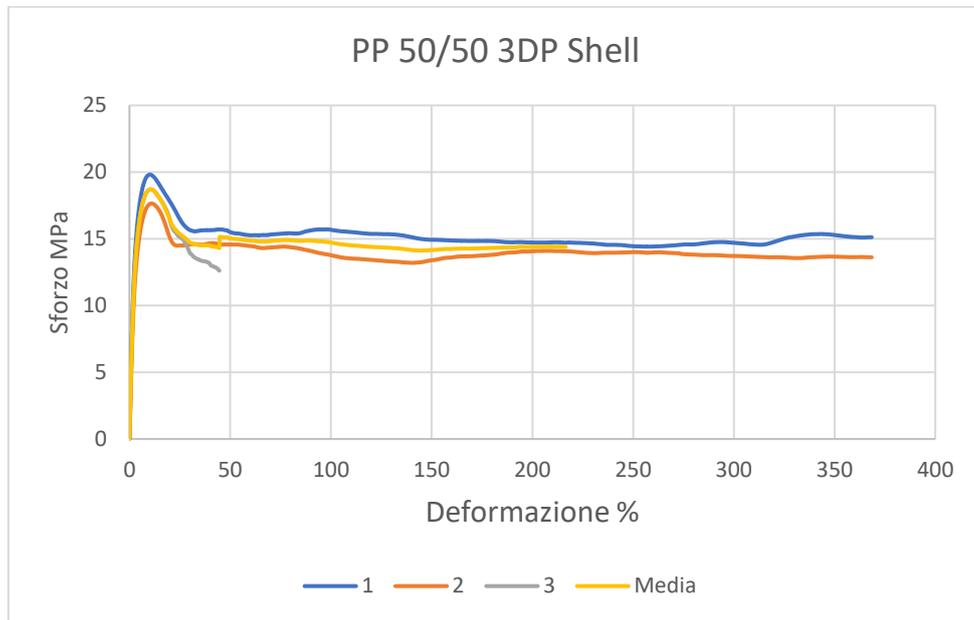


Figura 3.3.2.1.13 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione 50/50 ed inclinazione Shell

In figura 3.3.2.1.13 è riportata la curva relativa alla composizione a base PP 50/50 ed è possibile notare che la presenza degli infusi all'interno della parte di PP riciclato influisce fortemente sull'intervallo di deformazione a rottura.

Di seguito vengono riportate le curve sforzo-deformazione delle composizioni a base PP che relazionano la curva media ottenuta dai provini stampati secondo IM e le curve medie dei provini stampati secondo 3DP alle tre inclinazioni.

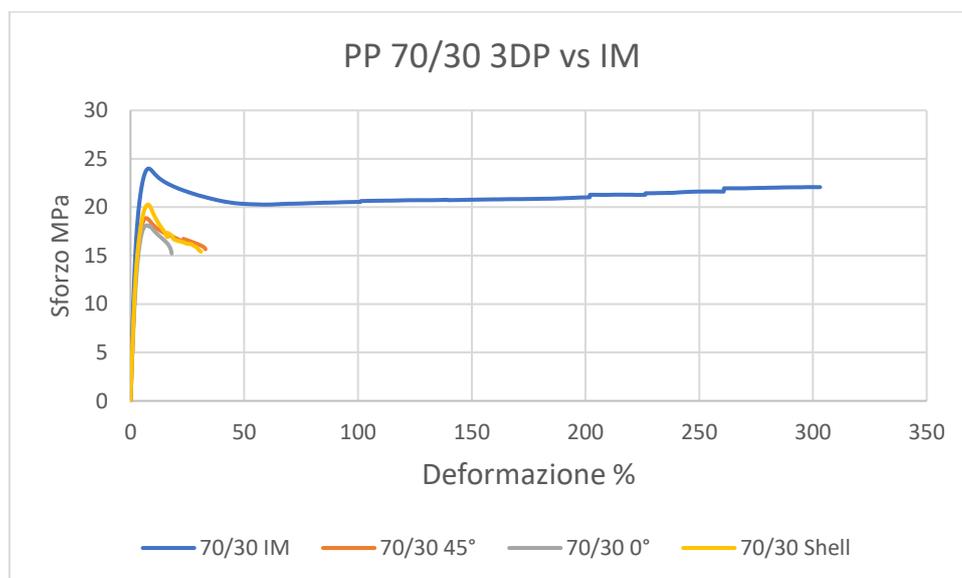


Figura 3.3.2.1.14 – Insieme delle curve medie dei provini 70/30 stampati secondo IM e 3DP

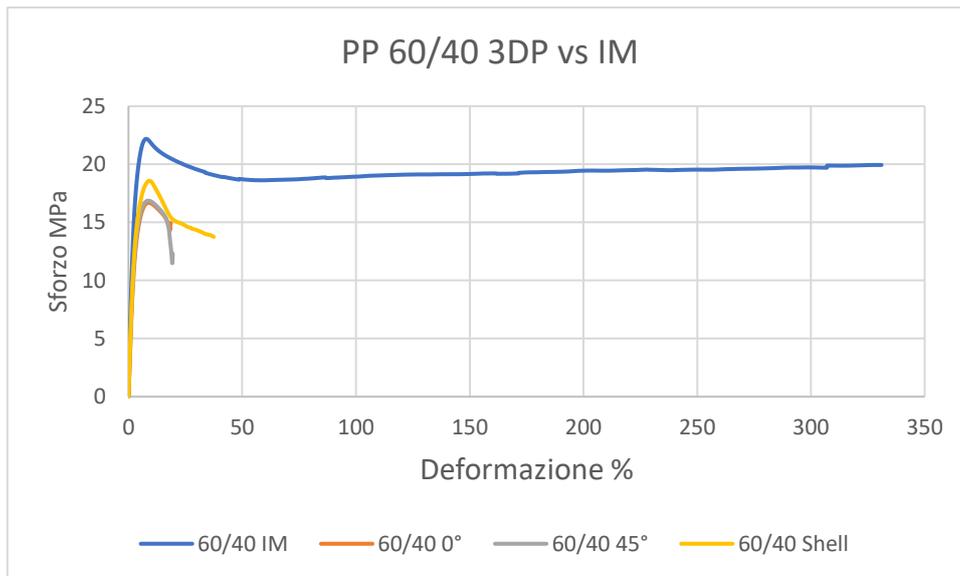


Figura 3.3.2.1.15 - Insieme delle curve medie dei provini 60/40 stampati secondo IM e 3DP

In figura 3.3.2.1.15 è riportata la curva relativa al materiale a base PP 60/40 stampato IM e 3DP secondo le tre inclinazioni, ed è possibile notare l'influenza determinante degli infusi sull'allungamento a rottura che diminuisce da 330% nel caso dell'IM a 30%.

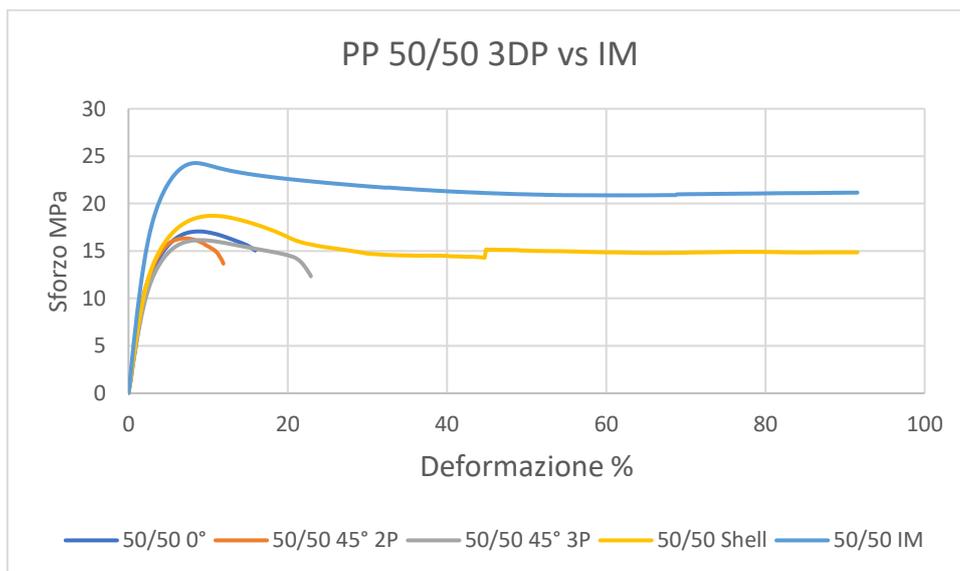


Figura 3.3.2.1.16 - Insieme delle curve medie dei provini 50/50 stampati secondo IM e 3DP

In figura 3.3.2.1.16 è possibile osservare che i provini stampati secondo 3DP presentano una diminuzione delle proprietà meccaniche ed una diminuzione della duttilità. La stampa 3DP secondo l'inclinazione Shell possiede proprietà meccaniche più simili rispetto alla tecnica IM ma presenta una scarsa e peggiore duttilità, mentre l'inclinazione a 0° e 45° presentano entrambe un'ulteriore diminuzione.

Materiale	Modulo	Deformazione a Snervamento	Sforzo a Snervamento	Deformazione a Rottura	Sforzo a Rottura
PP/r-PP	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)
50/50 IM	736	8.45	24.3	170	22
50/50 3DP 0°	481	8.8	17	16	15
50/50 3DP 45° 2P	617	7	16.3	12	14

50/50 3DP 45° 3P	481	9	16	22	13
50/50 3DP Shell	530	10.4	18.7	50-300	15

Tabella 3.3.2.4- Tabella dei valori significativi di modulo, snervamento e rottura

Di seguito vengono riunite le curve delle composizioni a base PP relative ad una inclinazione di stampa.

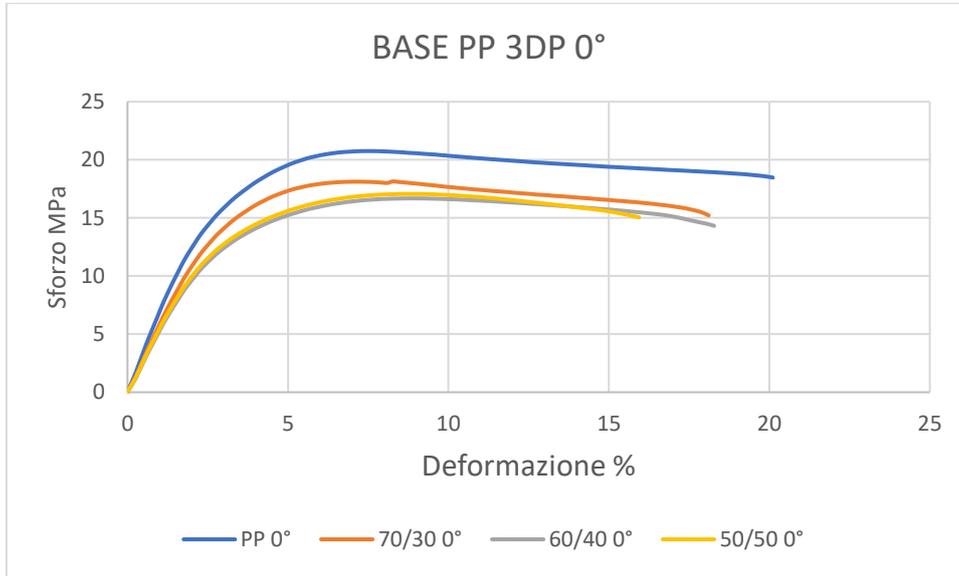


Figura 3.3.2.1.17 – Curve di trazione dei materiali a base PP con inclinazione 0°

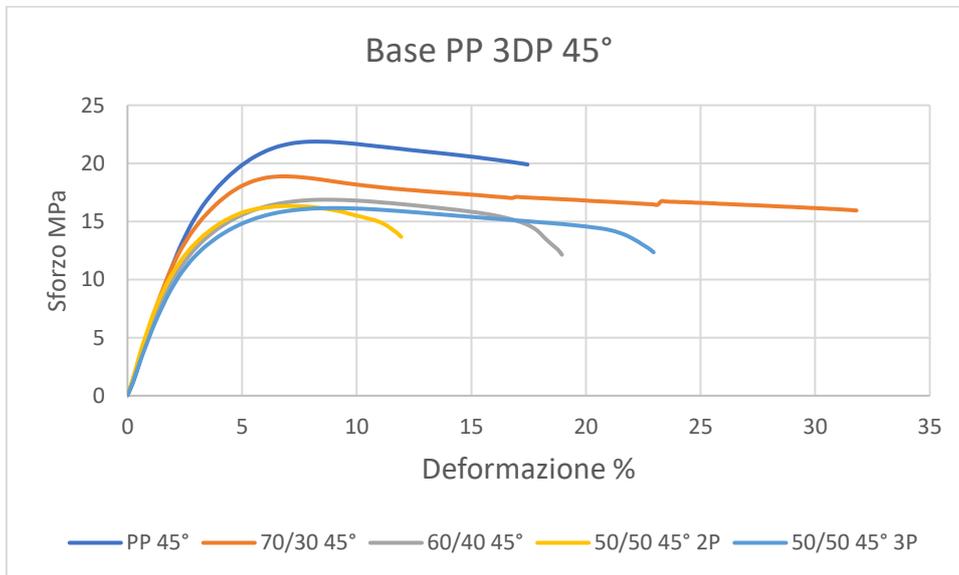


Figura 3.3.2.1.18 – Curve di trazione dei materiali a base PP con inclinazione 45°

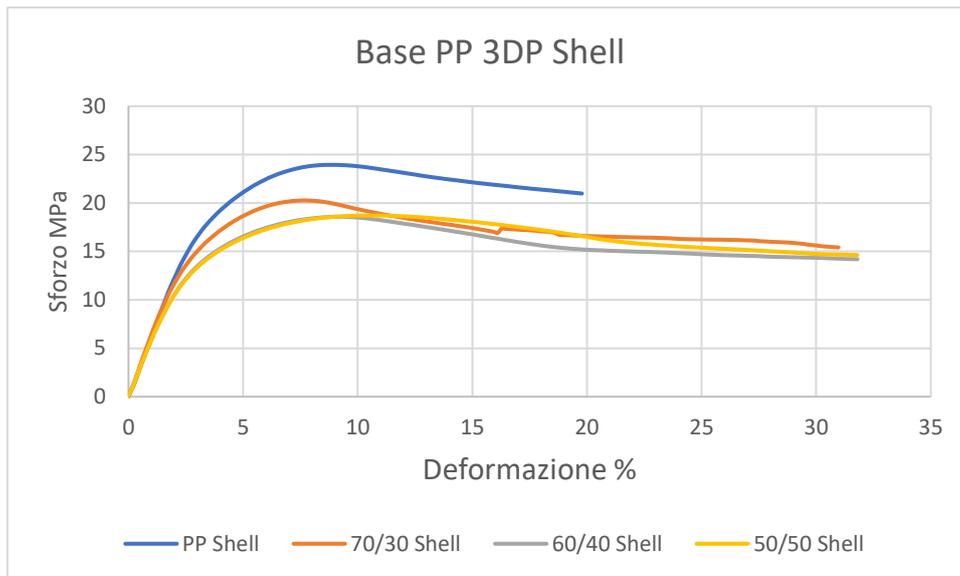


Figura 3.3.2.1.19 – Curve di trazione dei materiali a base PP con inclinazione Shell



Figura 3.3.2.1.20 – Fotografia dei provini durante la prova di trazione. La fotografia a sinistra è relativa del provino stampato secondo inclinazione 0°, a destra il provino stampato con inclinazione shell.

In figura 3.3.2.1.20 sono riportate due fotografie dei provini durante la prova di trazione della composizione a base PP 50/50. I provini della composizione stampata secondo inclinazione 0° e 45° mostrano una rottura della parte interna del provino precoce rispetto al perimetro del provino, mentre le linee di scrittura dell'orientazione shell sono parallele alla forza di trazione e portano ad una rottura omogenea.

Nelle figure 3.3.2.1.17, 3.3.2.1.18 e 3.3.2.1.19 sono riportate le curve sforzo e deformazione delle composizioni a base PP rispetto alle inclinazioni di stampa. E' possibile notare che la composizione 70/30 è la composizione con le proprietà meccaniche più simili al PP puro ma con una diminuzione della duttilità dei materiali all'aumento della concentrazione di r-PP.

3.3.2.2 Materiali Biopolimerici

In questa sezione vengono elencate e mostrate le curve risultanti dei materiali biopolimerici e le relative tabelle di valori forniti dal programma.

PLA

Secondo i diagrammi delle prove di trazione dei provini ad osso stampati secondo tecnica 3DP rispetto ai provini stampati per stampaggio ad iniezione si può osservare un aumento della fragilità delle composizioni. Infatti, il modulo del PLA diminuisce lievemente da un valore di 2110 MPa a 2083 MPa (rendendo il PLA un materiale prevalentemente fragile e rigido) nell'inclinazione a 0°, diminuisce anche la deformazione e lo sforzo a rottura.

Per quanto riguarda tutte le composizioni biopolimeriche è stato notato che durante la prova di trazione la prima parte del provino a rompersi sono stati i perimetri che in alcuni casi si staccavano totalmente dal resto del corpo del provino e continuando la prova anche la parte interna arrivava a rottura, questo indica una scarsa adesione tra gli strati di materiale che non permettono di ottenere un provino con pochi vuoti e compatto.

Da ricordare inoltre che le prove di trazione sui provini 3DP sono state eseguite sul cosiddetto PLA2, ossia il PLA che non ha subito una prima estrusione ma direttamente l'estrusione per la formazione del filamento.

Di seguito vengono elencate i grafici delle curve e le relative tabelle numeriche.

0°

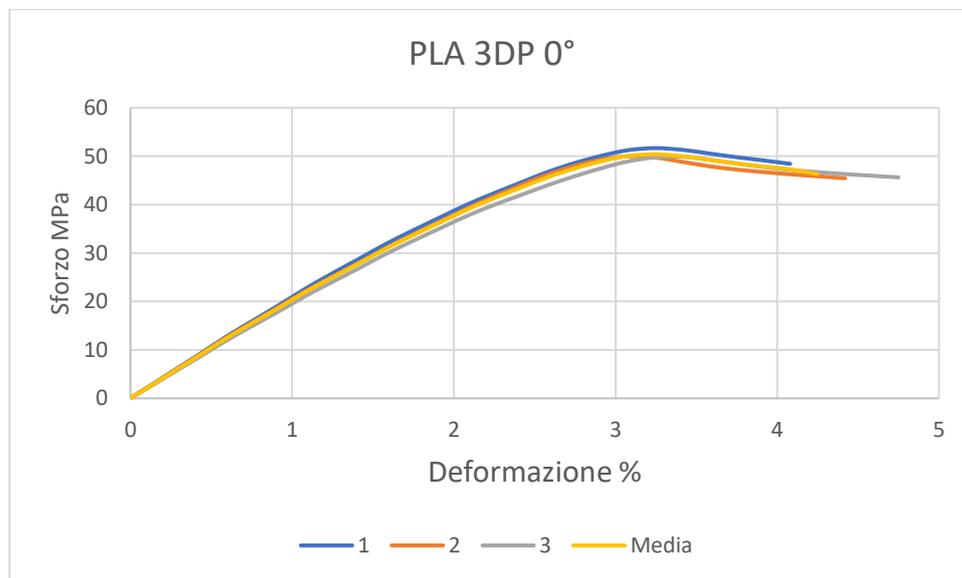


Figura 3.3.2.2.1 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione PLA ed inclinazione 0°

45°

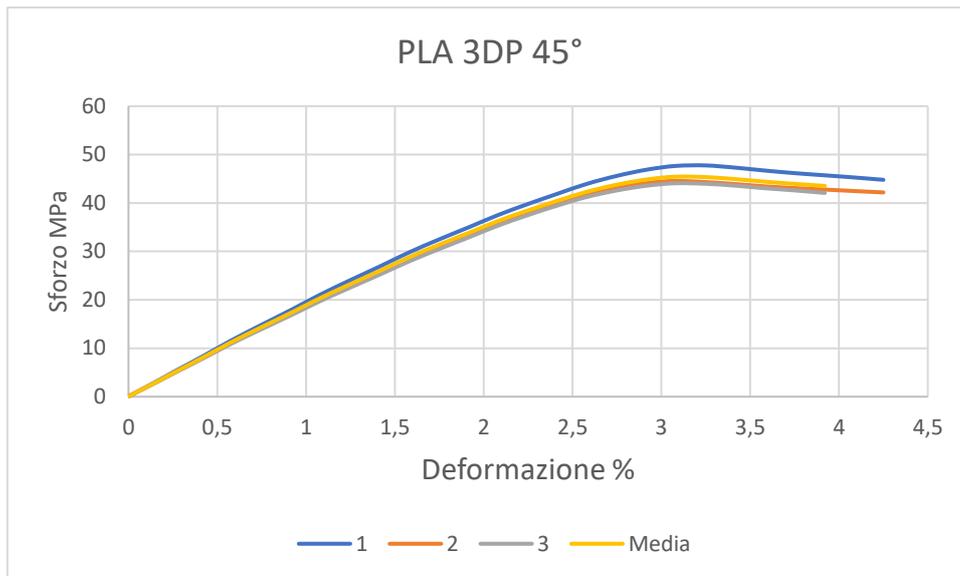


Figura 3.3.2.2.2 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione PLA ed inclinazione 45°

Shell

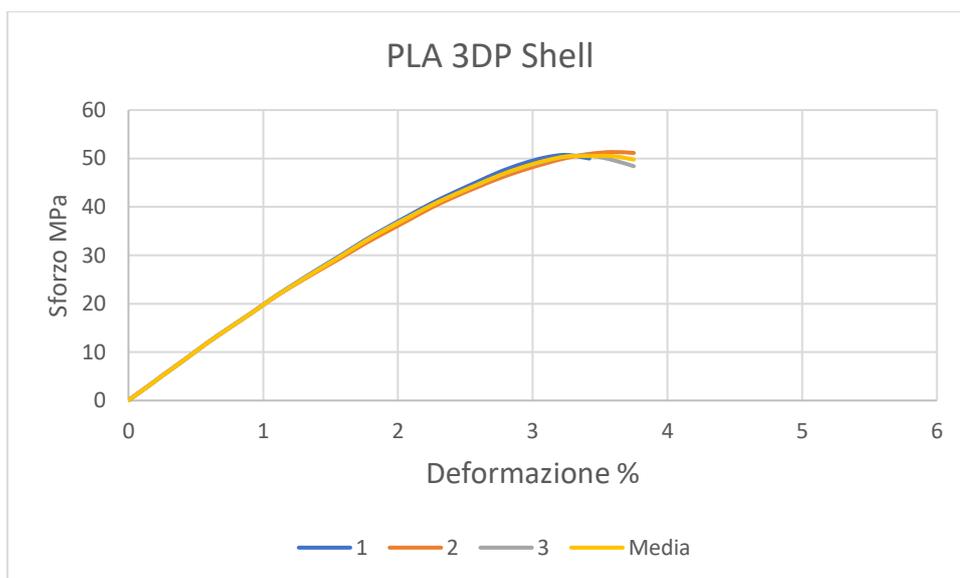


Figura 3.3.2.2.3 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione PLA ed inclinazione Shell

Materiale	Modulo	Deformazione a Snervamento	Sforzo a Snervamento	Deformazione a Rottura	Sforzo a Rottura
	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)
PLA IM	2110			5.9	49
PLA 3DP 0°	2083	3.2	50	4.2	46
PLA 3DP 45°	1935	3.2	47.7	3.9	43
PLA 3DP Shell	2034	3.5	50	3.75	49

Tabella 3.3.2.5- Tabella dei valori significativi di modulo, snervamento e rottura

Come anticipato precedentemente, durante la sezione della formatura dei filamenti per la stampa 3DP la composizione binaria di PLA60/PBS40, non è stato possibile produrre provini stampati secondo tecnica 3DP a causa della fragilità intrinseca del materiale una volta avvolto attorno alla bobina.

PLA60/PBS30/PHB10

La composizione 60/30/10 invece mostra un miglioramento delle proprietà meccaniche del blend se stampato in 3DP rispetto alla tecnica IM. Infatti, il modulo aumenta per tutte le inclinazioni di stampa passando da 1394 MPa per i provini stampati per IM fino ad un massimo di 1485 MPa per l'inclinazione a 0°, inoltre aumenta anche la deformazione a rottura passando da 3,76% a 6,58%.

Oltretutto è stata eseguita una modifica nel flow all'uscita dell'ugello della stampante 3D per avere uno studio aggiuntivo. Sono stati quindi prodotti provini con flow rate "normale" del 100% rispetto a quello consigliato dal programma Slic3r della stampante e altri provini con 110 di valore di flow, aumentando quindi la portata del materiale del 10%. Stranamente il modulo è più alto con un flow rate del 100% anziché 110%, questo può essere dovuto al fatto che sono stati prodotti pochi provini e la presenza di porosità e vuoti all'interno dei provini biopolimerici incide in modo aggressivo sulle proprietà meccaniche, oppure la modifica del 10% al flow rate è troppo irrisoria per vedere una modifica rilevante.

Per tutte le composizioni si ha inizialmente si ha deformazione elastica, seguita da snervamento e da una regione a comportamento plastico, l'aggiunta del PBS aumenta l'intervallo di plasticità del materiale rispetto al PLA puro.

0°

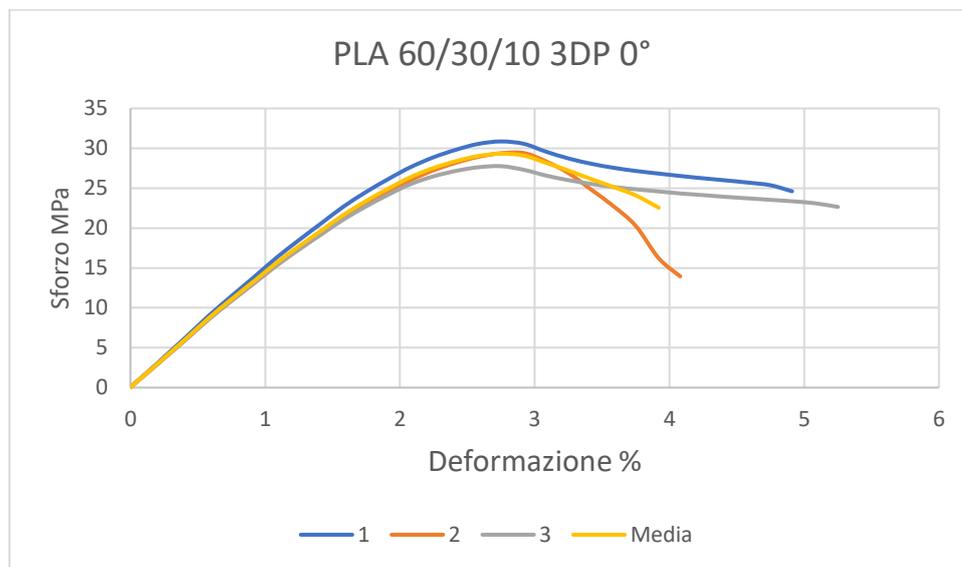


Figura 3.3.2.2.4 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione ternaria 60/30/10 ed inclinazione 0°

Nell'immagine 3.3.2.2.4 è possibile notare che i provini spesso non risultano in una netta frattura secondo una rottura puramente fragile; invece, la rottura si verificava prima lungo il bordo del provino (ossia lungo i perimetri) e solo successivamente nella parte interna del provino, ciò significa che la parte perimetrale è la parte significativa per il cedimento del provino e del pezzo stampato (Figura 3.3.2.2.8). Questo ha portato all'ottenimento di curve simili a quella in figura 3.3.2.2.4 dove si nota una strizione evidente dopo il limite di snervamento dovuta alla rottura perimetrale che rende la frattura del provino non omogenea. Ciò è piuttosto prevedibile teoricamente, infatti, durante la fase di estrusione e di deposizione del filamento si crea un flusso elongazionale all'uscita dell'ugello della stampante 3D che tende ad allineare le catene polimeriche, le quali

risultano già parzialmente allineate nell'estruso solido. Così il materiale risultante risulta più fragile del materiale stampato secondo IM.

45°

-Flow 100

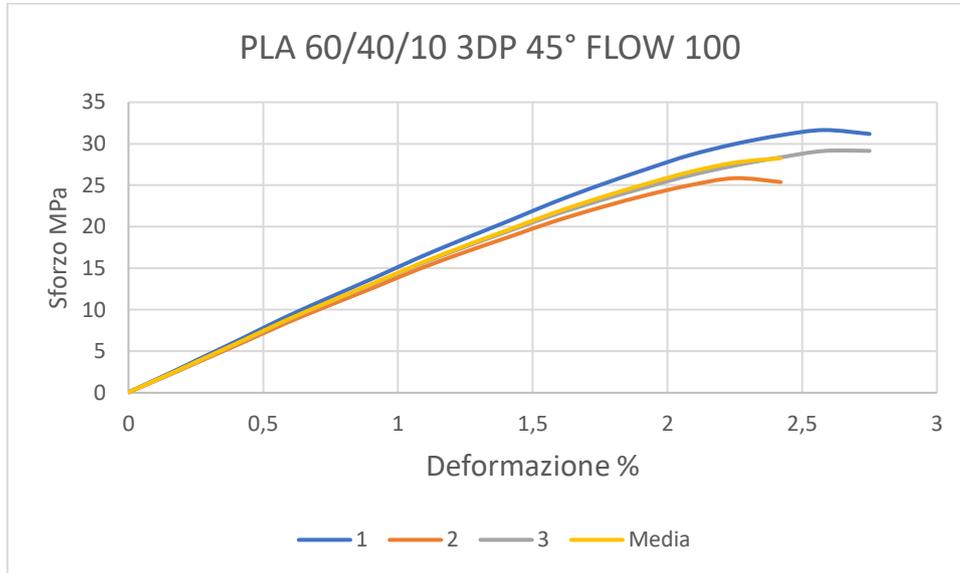


Figura 3.3.2.2.5 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione ternaria 60/30/10 ed inclinazione 45° con flow 100

-Flow 110

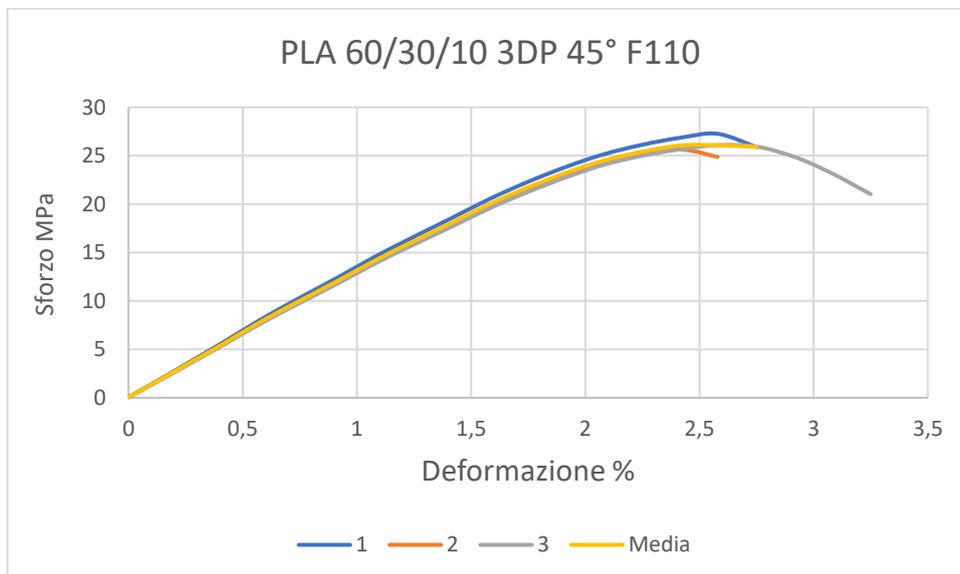


Figura 3.3.2.2.6 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione ternaria 60/30/10 ed inclinazione 45° con flow 110

Nelle figure 3.3.2.2.5 e 3.3.2.2.6 sono riportate rispettivamente le curve sforzo-deformazione della composizione 60/30/10 stampata secondo 3DP con flow rate pari a 100% (consigliato dal programma) e flow rate pari a 110%. Si nota un aumento leggero dei valori di limite di snervamento e di deformazione con diminuzione del modulo elastico ma non è possibile notare incisivi cambiamenti nelle proprietà

meccaniche dovute al fatto che un aumento del 10% non è sufficiente per un riempimento più efficace del provino.

Shell

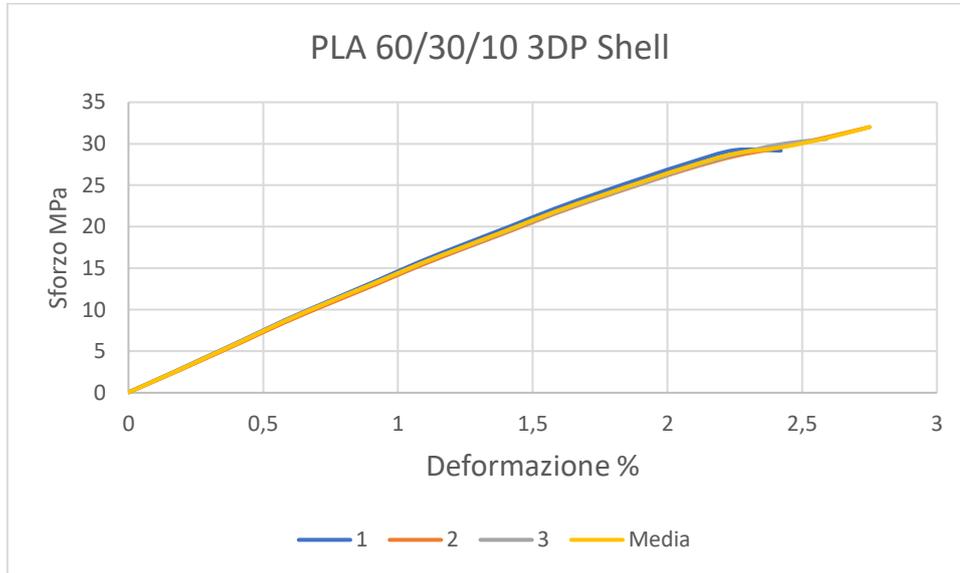


Figura 3.3.2.2.7 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione ternaria 60/30/10 ed inclinazione Shell

Materiale	Modulo (MPa)	Deformazione a Snervamento (%)	Sforzo a Snervamento (MPa)	Deformazione a Rottura (%)	Sforzo a Rottura (MPa)
PLA 60/30/10 IM	1394			4.3	38
PLA 60/30/10 3DP 0°	1485	2.8	29	3.9	22.5
PLA 60/30/10 3DP 45° 100	1474	2.4	28	2.5	27
PLA 60/30/10 3DP 45° 110	1332	2.4	26	2.7	26
PLA 60/30/10 3DP Shell	1470	2.5	28.8	2.7	32

Tabella 3.3.2.6- Tabella dei valori significativi di modulo, snervamento e rottura

PLA50/PBS40/PHB10

Come le altre composizioni è presente un infragilimento ed una diminuzione nelle proprietà meccaniche dovute alla tecnica di stampa utilizzata. Inoltre, in questa composizione si vedono i valori più bassi di modulo fino a 946 MPa rispetto ai 2110 del PLA2.



Figura 3.3.2.2.8 – Fotografia dei provini stampati 3DP a 0° fratturati dopo la prova di trazione

In figura 3.3.2.2.8 è riportata un'immagine dei provini dopo la prova di trazione. Gran parte dei provini risultano fratturati nella zona perimetrale del provino e successivamente nel bulk.

0°

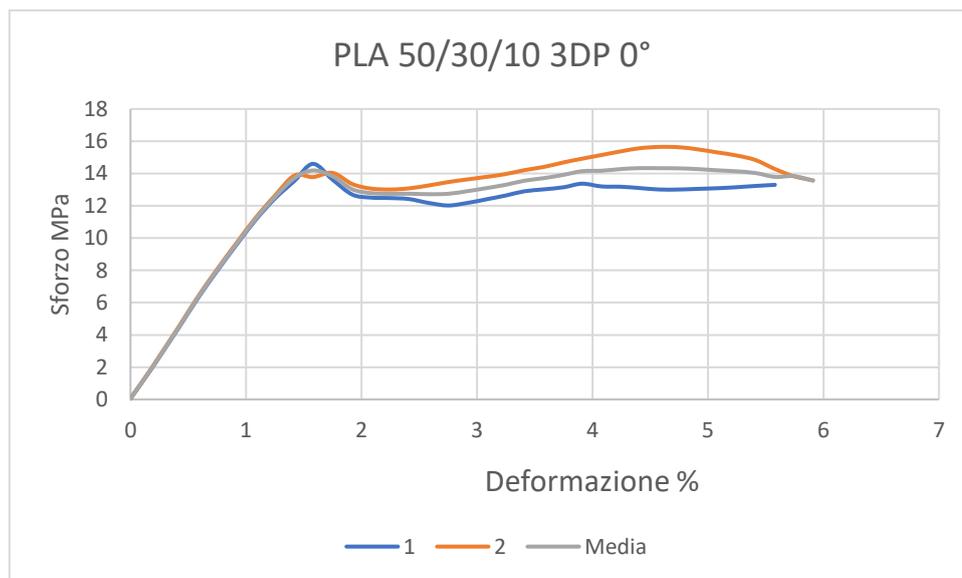


Figura 3.3.2.2.9 – Curve ottenute dai provini secondo prova di trazione relative alla composizione ternaria 50/40/10 ed inclinazione 0°

Materiale	Modulo	Deformazione a Snervamento	Sforzo a Snervamento	Deformazione a Rottura	Sforzo a Rottura
	(MPa)	(%)	(MPa)	(%)	(MPa)
PLA 50/40/10 IM	1253			3.9	4.3
PLA 50/40/20 3DP 0°	1047	1.6	14	5.8	14

Tabella 3.3.2.7- Tabella dei valori significativi di modulo, snervamento e rottura

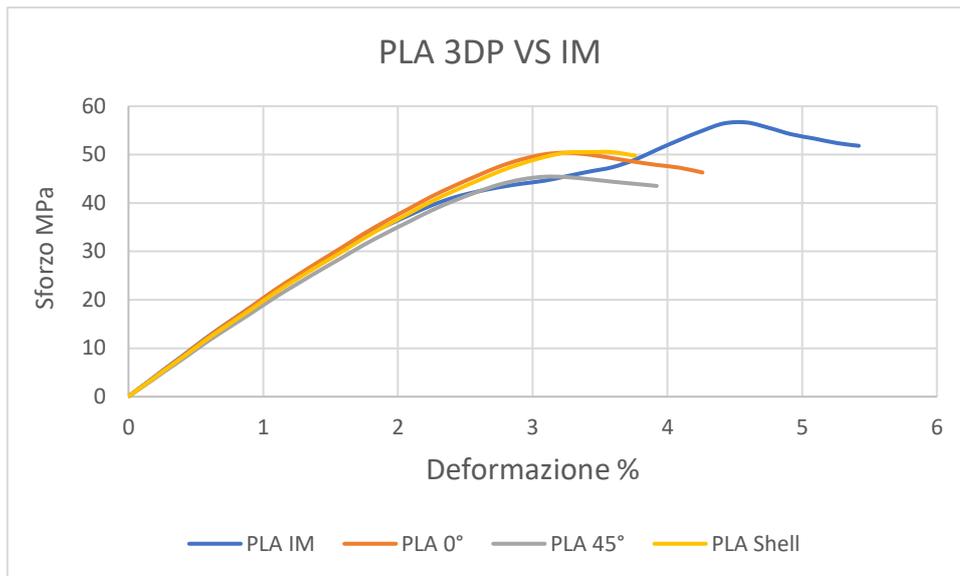


Figura 3.3.2.2.10 – Curve sforzo-deformazione della composizione PLA 100% stampata secondo IM e 3DP

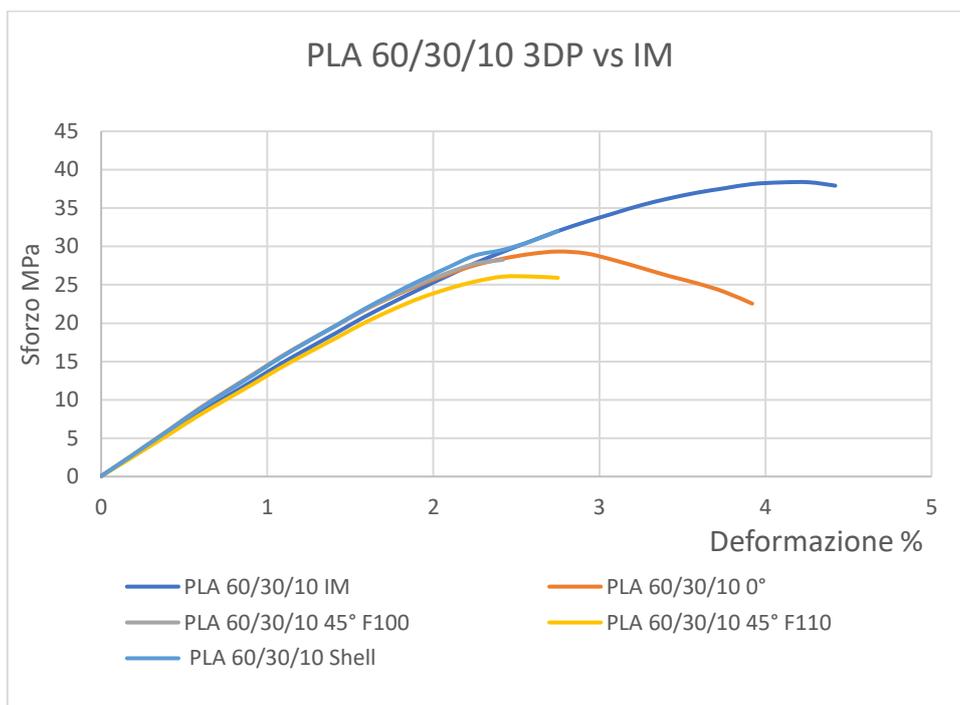


Figura 3.3.2.2.11 – Curve sforzo-deformazione della composizione 60/30/10 stampata secondo IM e 3DP

In figura 3.3.2.2.11 è riportato il grafico relativo alle curve sforzo-deformazione della composizione 60/30/10 ed è possibile notare che tutte le curve dei provini 3DP presentano sforzo di snervamento, successivamente si ha effetto di strizione e rottura della parte perimetrale e rottura della parte interna. Nel caso dell'IM è possibile notare uno snervamento a valori di sforzo e deformazione più alti rispetto ai provini stampati in 3DP. Il materiale della composizione 60/30/10 secondo inclinazione shell risulta totalmente fragile; infatti, la curva arriva nel punto di rottura immediatamente dopo aver raggiunto il limite di snervamento. Ciò è dovuto alla stampa 3DP ed all'allineamento delle catene a causa del flusso elongazionale a livello della bocca dell'estrusore; infatti, le catene polimeriche sono già parzialmente stirate.

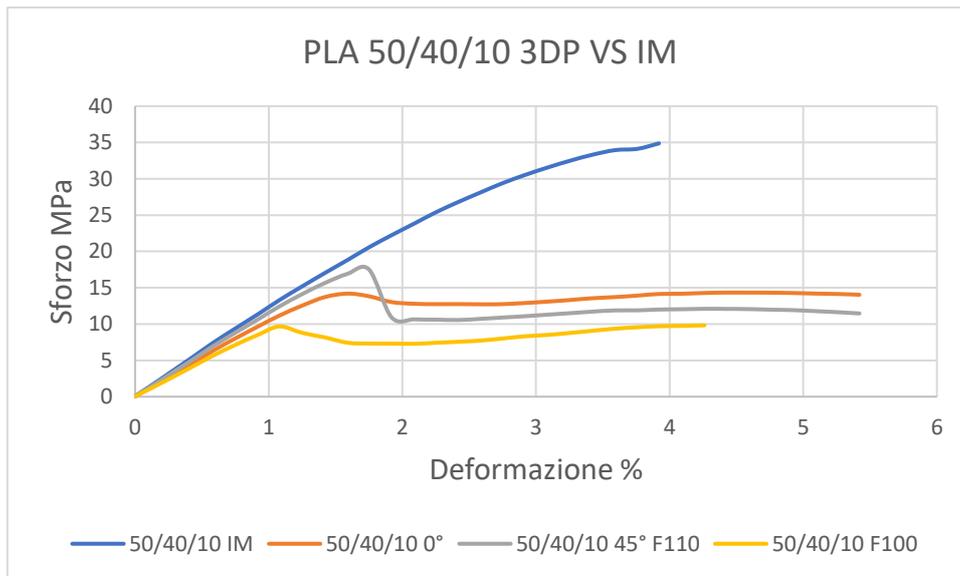


Figura 3.3.2.2.12 – Curve sforzo-deformazione della composizione 50/40/10 stampata in 3DP e IM

In figura 3.3.2.2.12 sono riportate le curve sforzo-deformazione della composizione a base PLA ternaria 50/40/10 dove è possibile notare una grande variazione.

4. Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati ottenuti ed analizzati blend polimerici a base PP e biopolimerici per avere uno studio sulla stampabilità 3D e le differenze rispetto agli stessi blend prodotti secondo tecnologia di stampaggio ad iniezione.

La fase iniziale del lavoro di ricerca ha previsto l'ottenimento dei blend tramite melt blending utilizzando un estrusore bi vite co-rotante. Sono state ottenute quindi le composizioni miscelate a base PP ed r-PP in concentrazioni di 70/30%wt, 60/40 e 50/50, mentre per i materiali biopolimerici di PLA, PBS e PHB per le composizioni: 60/40, 50/30/10 e 50/40/10.

La seconda fase del lavoro di tesi si è svolta presso lo spin-off del Politecnico di Torino Felfil, dove è stato possibile formare i filamenti e stampare in 3D le composizioni polimeriche. Infatti, i pellet di materiali sono stati estrusi tramite l'estrusore Felfil Evo, in combinazione con il Felfil Spooler, per creare i filamenti di diametro e caratteristiche adeguate alla stampa 3D. Sono stati formati i provini per la prova di trazione delle composizioni utilizzando inclinazioni di stampa differenti; 0°, 45° e full Shell.

Mentre durante la fase finale sono seguite le caratterizzazioni meccaniche, termiche, reologiche e morfologiche. Secondo gli studi DSC sulla cristallinità e reologici è emerso che le composizioni migliori per la tecnica di 3DP sono rispettivamente per i materiali a base PP la PP70/r-PP30, mentre per i biomateriali la composizione PLA60/PBS40 e secondariamente la 60/40/10.

I provini stampati secondo IM e 3DP sono stati testati secondo prova di trazione. Dalle curve sforzo-deformazione risulta che la tecnica 3DP produce un infragilimento ed una diminuzione della duttilità del materiale; infatti, il modulo elastico e la deformazione a rottura diminuisce per tutte le composizioni.

Secondo lo studio delle proprietà DSC e reologiche è emerso che le composizioni migliori per la stampa 3DP sono le composizioni a base PP di PP70/r-PP30 e per le bio polimeriche la 60/30/10, infatti queste presentano comportamento non newtoniano alle basse frequenze e percentuale di cristallinità inferiori rispetto alle altre composizioni della stessa tipologia pari a 36,5% nel caso dei materiali a base PP, mentre per i biopolimeri 21% per la cristallinità del PLA e 47% del PBS. La problematica principale dei materiali a base PP è la presenza di infusi che minano le proprietà meccaniche e di conseguenza la composizione 50/50 è anche la più difficoltosa da stampare secondo 3DP nelle stampanti convenzionali; quindi, una soluzione per migliorare la concentrazione di infusi è la qualità della fase di riciclo.

In conclusione, tutte le composizioni sia a base PP che biopolimeriche sono risultate stampabili secondo tecnica 3DP. Inoltre, modificando i parametri di formazione dei filamenti e le impostazioni di 3DP durante la stampa è possibile ottenere provini con riempimento e flow rate maggiori. Secondo la tecnica 3DP tutte le composizioni studiate risultano stampabili e presentano comportamenti differenti durante la fase di rottura del provino, in base all'inclinazione di stampa. In generale per i materiali a base PP i valori di modulo, sforzo di snervamento, deformazione e sforzo a rottura più elevati sono relativi dei provini stampati secondo IM seguiti dall'inclinazione Shell, 45° e 0°. Nei materiali biopolimerici invece è possibile notare i valori più elevati di modulo, deformazione e sforzo di rottura sono in ordine IM, 0°, e Shell.

I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi hanno dimostrato la possibilità di poter utilizzare materiali polimerici ad elevata sostenibilità, quali formulazioni a base di bio-polimeri o di polimeri da riciclo, per processi di stampa 3D, sottolineando l'importanza dell'ottimizzazione del materiale e delle condizioni di processo nell'ottenimento di parti stampate dotate di adeguate proprietà meccaniche.

5. Bibliografia

- [1] Fabio A.Cruz Sanchez, Hakim Boudoud, Mauricio Camargo, Joshua M.Pearce. Université de Lorraine, Equipe de Recherche sur les Processus innovatifs, ERPI,F-54000, Nancy, France. "Plastic recycling in additive manufacturing: A systematic literature review and opportunities for circular economy"
- [2] Henry A.Colorado, Elkrin I. Gutiérrez Veàlòsquerez, Sergio Neves Monteiro. "Sustainability of additive manufacturing: the circular economy of materials and environmental perspectives"
- [3] Henry A.Colorado, Elkrin I. Gutiérrez Veàlòsquerez, Sergio Neves Monteiro. "Sustainability of additive manufacturing: the circular economy of materials and environmental perspectives"
- [4] E.O. Cisneros-Lopez, A.K.Pal, A.U.Rodriguez, F.Wu, M.Misra, D.F.Mielewski, A.Kiziltas, A.K. Mohanty. "Recycled poly(lactic acid)-based 3D printed sustainable biocomposites: a comparative study with injection molding"
- [5] Tuan Noraihan Azila Tuan Rahim, Abdul Manaf Abdullah, Hazizan Md Akil. "Recent Developments in Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing of Polymers and Their Composites"
- [6] R.Arrigo, A.Frache. Corso di Degradazione e Riciclo dei materiali polimerici. Politecnico di Torino
- [7] Ada Ferri. Corso di High Performance Fibers. Politecnico di Torino
- [8] M. Bertolino, D. Battegazzore, R. Arrigo, A. Frache. "Designing 3D printable polypropylene: Material and process optimization through rheology"
- [9] <https://www.resinex.it/tipi-di-polimeri/pp.html>
- [10] Jun Liua, Lushan Sunb, Wenyang Xuc, Qianqian Wang, Sujie Yua, Jianzhong Suna. "Current advances and future perspectives of 3D printing natural-derived biopolymers"
- [11] <https://www.resinex.it/prodotti/natureworks-ingeo.html>
- [12] <https://www.xpolymers.it/pla.html>
- [13] https://www.biobasedconsultancy.com/uploads/files/innprobio-biobased-database-technicaldatasheet_3251d_injection_molding_pdf.pdf
- [14] <https://www.xpolymers.it/pbs.html>
- [15] <https://www.xpolymers.it/phb.html>
- [16] www.wikipedia.org
- [17] Shen Su, Rodion Kopitzky, Sengül Tolga, and Stephan Kabasci. "Polylactide (PLA) and Its Blends with Poly(butylene succinate) (PBS): A Brief Review"
- [18] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6680981>
- [19] Yokohara T., Yamaguchi M. "Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS". Eur. Polym. J. 2008;44:677–685. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.01.008

- [20] Zhang X., Liu Q., Shi J., Ye H., Zhou Q. "Distinctive Tensile Properties of the Blends of Poly(l-lactic acid) (PLLA) and Poly(butylene succinate) (PBS)" *J. Polym. Environ.* 2018;26:1737–1744. doi: 10.1007/s10924-017-1064-8.
- [21] Qing Ou-Yang, Baohua Guo, and Jun Xu. "Preparation and Characterization of Poly(butylene succinate)/ Polylactide Blends for Fused Deposition Modeling 3D Printing"
- [22] Sajjad Mamaghani Shishavan, Taher Azdast, Samrand Rash Ahmadi. "Investigation of the effect of nanoclay and processing parameters on the tensile strength and hardness of injection molded Acrylonitrile Butadiene Styrene-Organoclay nanocomposites". Mechanical Engineering Department, Faculty of Engineering, Urmia University, Iran
- [23] Jacek Andrzejewski, Joyce Cheng, Andrew Anstey, Amar K. Mohanty, and Manjusri Misra. "Development of Toughened Blends of Poly(lactic acid) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) for 3D Printing Applications: Compatibilization Methods and Material Performance"
- [24] J. F. Turner, A. Riga, A. O'Connor, J. Zhang, and J. Collis, "Characterization of drawn and undrawn poly-L-lactide films by differential scanning calorimetry," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 75, no. 1, pp. 257– 268, 2004, doi: 10.1023/B:JTAN.0000017347.08469.b1.
- [25] E. Can, S. Bucak, E. Kinaci, A. C. Çalikoğlu, and G. T. Köse, "Polybutylene Succinate (PBS) - Polycaprolactone (PCL) Blends Compatibilized with Poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO) Copolymer for Biomaterial Applications," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 53, no. 11, pp. 1178–1193, 2014, DOI: 10.1080/03602559.2014.886119
- [26] P. Xu et al., "Enhanced crystallization kinetics of bacterially synthesized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanate) with structural optimization of oxalamide compounds as nucleators," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 154, pp. 170–176, 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.001
- [27] Rossella Arrigo and Alberto Frache. "FDM Printability of PLA Based-Materials: The Key Role of the Rheological Behavior"
- [28] S. Jose, A. S. Aprem, B. Francis, M. C. Chandy, P. Werner, V. Alstaedt and S. Thomas, "Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high-density polyethylene blends," *European polymer journal*, vol. 40, pp. 2105- 2115, 2004
- [29] K. Zhang, A. K. Mohanty, and M. Misra, "Fully biodegradable and renewable ternary blends from polylactide, poly(3-hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate) and poly(butylene succinate) with balanced properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 6, pp. 3091–3101, 2012, doi: 10.1021/am3004522
- [30] D'Anna, R. Arrigo, and A. Frache, "PLA/PHB blends: Biocompatibilizer effects," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 9, 2019, doi: 10.3390/polym11091416.
- [31] <http://www.mediapolymer.com/tg-2/>

Ringraziamenti

Colgo l'occasione per ringraziare la mia famiglia e i miei amici che mi sono stati vicini durante questo difficile periodo. In particolare, desidero ringraziare mio padre che considero come un 'pioniere' nel settore del riciclo. Infatti, ha ereditato un'azienda di rigenerazione del cotone e di filati ma negli anni '80 quando lui ha diretto l'azienda sia per la forte concorrenza internazionale che per la scarsa considerazione dei temi ecologici del riciclo non ha potuto portarla avanti. Né a livello sociale né a livello governativo si era capito l'importanza del riciclo. Oggi invece i tempi sono cambiati ed il mio percorso di studi lo dimostra.