

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Sviluppo di materiali con proprietà di
ritardo alla fiamma e di conducibilità
termica per la stampa 3D**



Relatore

Prof. Alberto Frache

Candidato

Eleonora Lorenzi

Marzo 2023

Indice

| | |
|--|-----------|
| Introduzione | 2 |
| 1. Stato dell'arte..... | 3 |
| 1.1. <i>L'utilizzo del polipropilene nella stampa 3D</i> | 3 |
| 1.2. <i>Polimeri funzionalizzati per la stampa 3D.....</i> | 5 |
| 1.2.1. <i>Materiali con conducibilità elettrica</i> | 5 |
| 1.2.2. <i>Materiali con conducibilità termica</i> | 7 |
| 1.2.3. <i>Materiali con resistenza al fuoco.....</i> | 10 |
| 1.2.4. <i>Materiali con azione battericida.....</i> | 12 |
| 1.3. <i>Compositi di polipropilene</i> | 12 |
| 1.3.1. <i>Nitruro di boro</i> | 12 |
| 1.3.2. <i>Cloisite-20A</i> | 15 |
| 2. Materiali e Metodi..... | 18 |
| 2.1. <i>Materiali utilizzati</i> | 18 |
| 2.1.1. <i>Polipropilene</i> | 18 |
| 2.1.2. <i>Nitruro di Boro</i> | 18 |
| 2.1.3. <i>Nanocarica - Cloisite-20A</i> | 19 |
| 2.1.4. <i>PP-g-MA</i> | 20 |
| 2.1.5. <i>FILOALFA® GRAFYLON® 3D</i> | 21 |
| 2.1.6. <i>FILOALFA® ABS V0.....</i> | 21 |
| 2.2. <i>Strumenti utilizzati per la realizzazione dei materiali.....</i> | 23 |
| 2.2.1. <i>Compounding – Estrusore bivate co-rotante.....</i> | 23 |
| 2.2.2. <i>Produzione dei provini a compressione - Pressa</i> | 24 |
| 2.2.3. <i>Produzione del filo – Estrusore Felfil Evo</i> | 26 |
| 2.2.4. <i>Stampante 3D – Roboze One & software Simplify 3D</i> | 29 |
| 2.3. <i>Strumenti utilizzati per la caratterizzazione dei materiali</i> | 32 |
| 2.3.1. <i>Caratterizzazione reologica – Reometro a piatti piani paralleli.....</i> | 32 |
| 2.3.2. <i>Caratterizzazione morfologica – SEM.....</i> | 33 |
| 2.3.3. <i>Prove di infiammabilità UL-94.....</i> | 35 |
| 2.3.4. <i>Prove al cono calorimetrico</i> | 36 |
| 2.3.5. <i>Prove di conducibilità termica – Hot Disk</i> | 37 |
| 2.3.6. <i>Analisi Light Flash.....</i> | 38 |
| 3. Risultati e Discussione..... | 42 |
| 3.1. <i>Compounding e ottimizzazione dei parametri di processo.....</i> | 42 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 3.1.1. | <i>Estrusione e stampaggio provini a compressione</i> | 42 |
| 3.1.2. | <i>Reologia</i> | 45 |
| 3.1.3. | <i>Filatura</i> | 46 |
| 3.1.4. | <i>Caratterizzazione filo – Analisi SEM</i> | 47 |
| 3.1.5. | <i>Stampa 3D</i> | 51 |
| 3.2. | <i>Comportamento alla combustione e ritardo alla fiamma</i> | 59 |
| 3.2.1. | <i>Cono calorimetrico – ABS V0</i> | 59 |
| 3.2.2. | <i>Test UL94 – ABS V0</i> | 62 |
| 3.2.3. | <i>Cono calorimetrico – PP COPO/C-20A</i> | 62 |
| 3.2.4. | <i>Test UL94 – PP COPO/C-20A</i> | 65 |
| 3.3. | <i>Conducibilità termica</i> | 67 |
| 3.3.1. | <i>Prove Hot disk - GRAFYLON® 3D</i> | 67 |
| 3.3.2. | <i>Analisi Light flash - GRAFYLON® 3D</i> | 67 |
| 3.3.3. | <i>Prove Hot disk – PP COPO/BN</i> | 68 |
| 3.3.4. | <i>Analisi Light flash – PP COPO/BN</i> | 70 |
| 4. | Conclusioni | 72 |
| | Bibliografia | 74 |

Introduzione

La presente tesi ha avuto come obiettivo quello di determinare la stampabilità 3D di formulazioni a base di polipropilene (PP) funzionalizzato con diverse cariche, per poi studiare e confrontare le proprietà di conducibilità termica e resistenza al fuoco del materiale lavorato con la stampante 3D e con una convenzionale pressa a compressione.

Le criticità di questo lavoro di tesi nascono prima di tutto dalla scelta di utilizzare come matrice polimerica il PP. Questo, infatti, nonostante sia uno dei polimeri più ampiamente studiati e commercializzati al mondo, non rientra tra i materiali adatti alle tecniche di Fused Deposition Modeling (FDM). Il PP è un polimero semi-cristallino ed è quindi caratterizzato da un forte ritiro durante la solidificazione, che può portare a numerosi problemi durante il processo di stampa, come il distacco dell'oggetto dalla piattaforma di stampa. Questo fenomeno non riguarda invece i polimeri amorfi che infatti sono ampiamente utilizzati nel processo FDM (ad es. PLA e ABS). Allo stesso tempo però il PP presenta migliori proprietà e minor costo rispetto a materiali come PLA o ABS, ed è per questo che lo si è scelto come matrice polimerica in questo studio. In particolare, è stato utilizzato un copolimero statistico PP-PE (polipropilene-polietilene), in quanto in precedenti lavori si è potuto osservare come questo, dal punto di vista della stampa 3D, presenti un comportamento reologico migliore rispetto a un PP omopolimero.

Una seconda criticità deriva dal riuscire a stampare tramite stampante 3D un filamento di PP funzionalizzato e dal comprendere con quali parametri di stampa sia possibile ottenere le migliori proprietà. In commercio esistono già alcuni esempi di filamenti funzionalizzati, ma questi sono nuovamente in materiali facilmente stampabili come PLA, PA o ABS. In questo lavoro si è deciso di funzionalizzare il materiale sia rispetto alla conducibilità termica che alla resistenza al fuoco. Per la conducibilità termica è stato utilizzato come carica del nitrato di boro (BN), mentre per la resistenza al fuoco inizialmente si era pensato di utilizzare un additivo intumescente, ma dopo aver provato a stamparlo ci siamo accorti che l'additivo durante la stampa stessa inizia a reagire, perdendo quindi la sua utilità. Per questo motivo si è deciso di usare al suo posto una nanocarica, la Cloisite-20A.

Oltre ai materiali da noi prodotti a base di PP, si sono anche studiati due filamenti funzionalizzati commerciali: un filamento in PLA additivato con grafene (Grafylon® 3D) e uno in ABS autoestingente (ABS V0). Questi sono serviti sia come confronto per i compositi di PP che per valutare nuovamente se il materiale lavorato tramite FDM presenti proprietà diverse rispetto allo stesso materiale lavorato con una tecnica più tradizionale, come la pressa a compressione. Il filamento Grafylon® 3D è poi servito anche per valutare durante lo stampaggio dei provini con la stampante 3D, le migliori condizioni di deposizione del materiale e di riempimento del pezzo. Questo per essere sicuri, durante lo stampaggio dei provini in PP, che i parametri usati non andassero ad influire negativamente la conducibilità termica del materiale.

L'elaborato conterrà una prima parte introduttiva relativa allo stato dell'arte riguardo l'utilizzo e le problematiche del PP nella stampa 3D e alcuni esempi dei filamenti funzionalizzati oggi in commercio. Seguirà poi una parte descrittiva dei materiali e degli strumenti utilizzati e un'ultima parte che riporterà i risultati ottenuti e la loro discussione critica.

1. Stato dell'arte

In questo capitolo verranno illustrati nel dettaglio i concetti teorici alla base di questo lavoro di tesi. La tecnica di Fused Deposition Modeling (FDM) e i materiali tradizionali utilizzati sono già stati ampiamente studiati e descritti in numerosi articoli [1] e precedenti lavori di tesi [2][3]. Per questo motivo verrà solamente descritto l'utilizzo del polipropilene e di diversi polimeri funzionalizzati nella stampa 3D. Inoltre, verranno anche descritti i materiali usati come cariche in questo lavoro e il loro utilizzo nella produzione di compositi polimerici con matrice di PP.

1.1. L'utilizzo del polipropilene nella stampa 3D

Il polipropilene (PP) è un polimero semi-cristallino appartenente al gruppo delle poliolefine termoplastiche. Il basso costo e le sue eccellenti proprietà quali, la buona stabilità termica, l'alta resistenza a impatto, l'elevata resistenza chimica e all'umidità, lo rendono uno dei polimeri più maggiormente utilizzati in numerosi ambiti. Nonostante ciò, il suo utilizzo nell'additive manufacturing è ancora molto limitato. I motivi principali sono l'elevato ritiro volumetrico e le proprietà reologiche che lo rendono difficilmente lavorabile attraverso tecniche di FDM.

La bassa stabilità dimensionale del PP è dovuta alla sua natura semi-cristallina che, durante il raffreddamento del materiale, porta ad avere un elevato ritiro volumetrico con conseguente distorsione, delaminazione (Figura 1b) e distacco dell'oggetto dalla piattaforma di stampa. La deformazione del provino con conseguente distacco prende il nome di *warping* (Figura 1a).

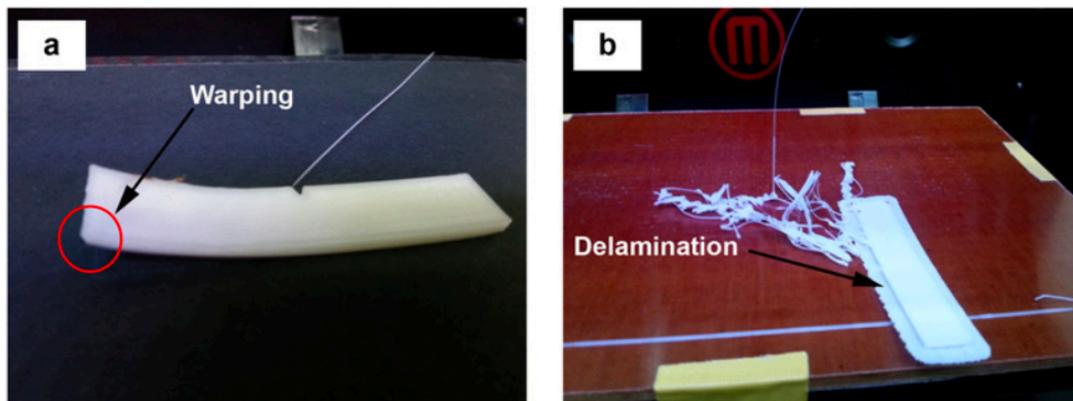


Figura 1. Esempio di (a) distacco dell'oggetto dalla piattaforma di stampa e (b) delaminazione [1]

I materiali convenzionali utilizzati nel processo FDM sono infatti polimeri amorfi, come PLA o ABS. Un polimero amorfo non mostra una variazione netta del volume durante il raffreddamento perché le sue macromolecole non si ordinano o allineano durante il raffreddamento, ma bensì rimangono orientate in modo random. Una massa fusa amorfa quindi si solidifica facilmente in un tempo relativamente basso e questo comportamento è cruciale per ottenere un buon oggetto stampato in 3D. I polimeri semicristallini, invece, possono normalmente essere cristallizzati in un intervallo

tipicamente compreso tra il 15 e l'80%, a seconda della loro struttura molecolare e della velocità di raffreddamento applicata. [1]

In diversi studi si è visto come questo problema possa essere minimizzato utilizzando blend polimerici, copolimeri o aggiungendo delle cariche, in modo da diminuirne la cristallinità. Per esempio, il copolimero statistico PP-PE ha mostrato migliore stampabilità rispetto a un PP omopolimero in quanto la presenza di PE va a diminuirne la cristallinità. L'aggiunta poi di una carica come il talco è andata ad accentuare ulteriormente il comportamento non newtoniano del materiale. [2] Zhang et al. [4] invece hanno osservato come l'aggiunta di fibre di vetro corte (GF) e EPDM (ethylene propylene diene monomer) a un copolimero PP-PE random (PPR) permetta di migliorare la precisione geometrica dei provini stampati. In particolare, hanno osservato una diminuzione della curvatura di *warpage* da $8,13 \text{ m}^{-1}$ (100wt% PPR) a $2,72 \text{ m}^{-1}$ (42wt% PPR + 28wt% GF + 30wt% EPDM). L'aggiunta di GF e EPDM ha portato anche a un miglioramento della stabilità termica e delle proprietà meccaniche del materiale, come un aumento della tenacità, dell'allungamento a rottura e della resistenza all'impatto.

Il ritiro volumetrico non è solamente un problema durante il processo di stampa, ma bensì anche durante la produzione del filamento. Questo idealmente dovrebbe avere una superficie liscia e una sezione perfettamente circolare con diametro costante (a seconda delle stampanti utilizzate di solito di 1,75 o 2,25 mm). Un ritiro non uniforme durante la fase di raffreddamento del filamento estruso, infatti, può portare ad avere una sezione ovale, la quale può causare problemi durante la fase di stampaggio. Per esempio, se il filamento è troppo largo, il motore non sarà in grado di spingere il filamento attraverso l'apertura dell'ugello e la deposizione del materiale verrà interrotta. [1]

Un'ulteriore problematica è legata alle sue proprietà reologiche. Da un precedente lavoro di tesi [2] si è potuto dimostrare come un materiale ideale per la stampa 3D deve avere un comportamento non-Newtoniano con *yield stress*, ovvero un aumento di viscosità, a bassi shear rate e *shear thinning* a elevati shear rate. Il polipropilene al contrario presenta un tipico comportamento Newtoniano, con a bassi shear rate un largo plateau Newtoniano. Questo comportamento porta a dei problemi durante certe fasi del processo di stampaggio in cui non viene applicata una velocità di taglio. Per esempio, durante gli spostamenti dell'estrusore o quando lo stampaggio viene momentaneamente interrotto, l'assenza di *yield stress* può portare ad avere una fuoriuscita (*oozing*) non voluta di materiale dall'ugello. Un altro esempio è quando il materiale viene depositato e si trova ancora in uno stato semisolido. In questo caso un alto valore di *yield stress* insieme a un notevole *shear thinning* permetterebbero al materiale di venir facilmente depositato e in seguito di mantenere la sua forma senza colare. [5]

Altri due problemi legati alla reologia sono i fenomeni di *buckling* e *die swelling* del filamento durante l'estrusione. Il primo si verifica quando la pressione applicata dai rulli, che spingono il filamento attraverso l'ugello, supera un valore limite. [5] È stato dimostrato che un materiale che presenta un valore di E/η (rapporto tra il modulo elastico e la viscosità apparente del fuso) maggiore di un valore critico che va da $3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ a $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ non mostra instabilità (*buckling*) durante il processo. [6] Il fenomeno di *die swelling* consiste in un rigonfiamento dell'estruso, ovvero l'estruso in uscita dall'ugello presenta diametro maggiore rispetto a quello dell'ugello che ha attraversato.

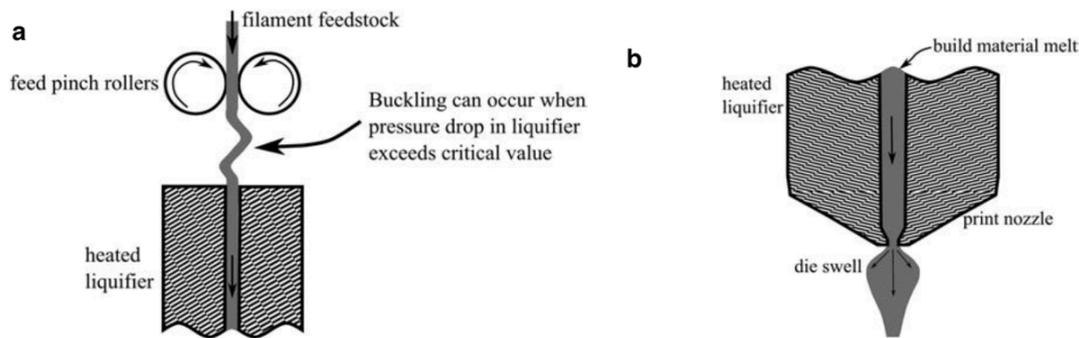


Figura 2. Illustrazione dei fenomeni di (a) buckling e (b) die swelling. [11]

Infine, un altro problema del PP è la sua scarsa adesione nei confronti di tutti gli altri materiali. Questo fatto, insieme all'elevato ritiro volumetrico, rende molto difficile mantenere una buona adesione dell'oggetto al piano di stampa. Per risolvere il problema, è necessario stampare su delle superfici in PP e/o utilizzare delle colle apposite.

1.2. Polimeri funzionalizzati per la stampa 3D

Le tecniche di Additive Manufacturing (AM) hanno rivoluzionato il modo in cui si producono componenti e prodotti in diversi settori industriali, tra cui l'elettronica, l'aerospaziale, la biomedica e l'automotive. Partendo dalla concettualizzazione di un modello tridimensionale (3D) alla produzione di una parte stampata, l'AM consente alle industrie di realizzare in modo efficiente e rapido i loro progetti a costi relativamente bassi e senza limitazioni tipiche delle tecniche di lavorazione tradizionali, come per esempio l'ottenimento di geometrie complesse.

Negli ultimi anni è nata quindi la necessità di sviluppare nuovi materiali adatti alle tecniche FDM con migliori proprietà e specifiche funzionalità. In questo capitolo verranno presentati alcuni esempi di filamenti funzionalizzati oggi studati e disponibili in commercio.

1.2.1. Materiali con conducibilità elettrica

Per lo sviluppo di compositi polimerici conduttivi elettricamente, l'utilizzo di filler carboniosi come carbon black, grafene e nanotubi di carbonio è stata la via più studiata che ha portato a promettenti risultati.

Rui Guo et al. [7] hanno sviluppato un filamento di PLA e TPU (in rapporto 7:2) conduttivo elettricamente utilizzando come carica delle lamelle di ossido di grafene ridotto (rGO). Per arrivare alla scelta della carica hanno studiato l'effetto sulla resistività elettrica di rGO e nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT). Nel grafico in Figura 3 si può osservare come in entrambi i casi, la loro aggiunta porti a una diminuzione della resistività elettrica.

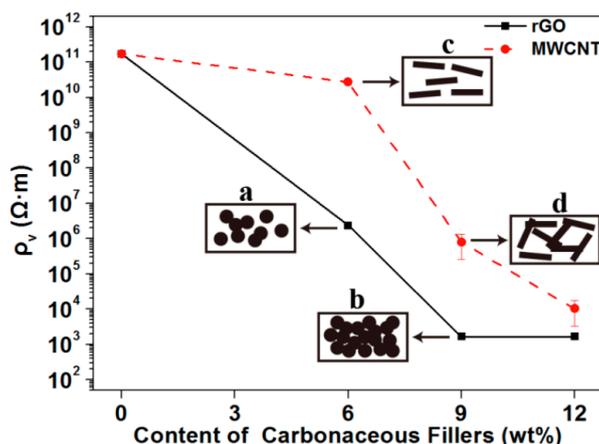


Figura 3. Resistività elettrica di un composito di PLA al variare della percentuale in peso di grafene ossido ridotto (rGO) o nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT). [7]

Con un 6% di rGO la resistività si riduce di cinque ordini di grandezza, mentre con un 9% di rGO si raggiunge il valore minimo di resistività pari a $10^3 \Omega \cdot m$. Un aumento ulteriore della carica non porta però a un'ulteriore diminuzione della resistività, questo perché con un 9% di carica si è raggiunta la soglia di percolazione, ovvero il filler riesce a formare un percorso conduttivo all'interno della matrice polimerica isolante e un ulteriore aumento della concentrazione non porta più a un miglioramento della conducibilità.

L'aggiunta di MWCNT, rispetto al rGO, porta a una diminuzione meno rapida della resistività: con un 9% di MWCNT la resistività scende a $10^5 \Omega \cdot m$. Per questo motivo, in successivi studi, si è deciso di utilizzare un 9% di rGO. Per riuscire ad aumentare ancora maggiormente la conducibilità si è poi funzionalizzato il rGO con acido tannico (rGO-TA), dodecilbenzensolfonato sodico (rGO-SDBS) e con nanotubi di carbonio a parete multipla (rGO-MWCNT). Le migliori proprietà di conducibilità elettrica si sono raggiunte con rGO-SDBS, con resistività del PLA di $10^2 \Omega \cdot m$. Il materiale è stato stampato con successo, attraverso tecnica FDM, il composito PLA/rGO-SDBS e gli oggetti stampati hanno mostrato ancora una certa flessibilità.

Nella tabella in Figura 4 è riportato un elenco dei principali filamenti conduttivi elettricamente disponibili in commercio. Ciò che si può subito notare è l'assenza di filamenti a base di poliolefine e come tutti presentino come carica dei filler carboniosi. L'unica eccezione è data dal filamento Multi3D Electrifi che è caricato con rame.

| Filament | Material | Resistivity $\Omega \cdot cm$ |
|-------------------------|---|--|
| Proto-Pasta | PLA doped with carbon black | (x/y): 30 $\Omega \cdot cm$ (z): 115 $\Omega \cdot cm$ |
| Black Magic Graphene | PLA doped with graphene | 0.9 $\Omega \cdot cm$ |
| Palmiga PI-ETPU 95-250 | TPU doped with carbon black | Less than 800 $\Omega \cdot cm$ |
| Conductive Filaflex | TPU and doping information could not be found | 3.9 $\Omega \cdot cm$ |
| Multi3D Electrifi | Metal-Polymer composite consists of biodegradable polyester doped with cooper | 0.006 $\Omega \cdot cm$ |
| Amolen | PLA and doping information could not be found | 1.5 $\Omega \cdot cm$ |
| Filoalfa Alfaohm | PLA doped with carbon nanotubes | (x/y): 15 $\Omega \cdot cm$ (z): 20 $\Omega \cdot cm$ |
| 3dkonductive | PLA doped with carbon black | (x/y): 23 $\Omega \cdot cm$ (z): 53 $\Omega \cdot cm$ |
| Sunlu ABS | ABS and doping information could not be found | 10^3 to $10^5 \Omega \cdot cm$ |
| NinjaTek Eel | TPU doped with carbon black | $1.5 \times 10^3 \Omega \cdot cm$ |
| Koltron G1 | PVDF doped with aros graphene | 2.0 $\Omega \cdot cm$ |
| BlackMagic Flexible TPU | TPU doped with graphene | Less than 1.25 $\Omega \cdot cm$ |

Figura 4. Elenco filamenti conduttivi disponibili in commercio con relativa resistività. [8]

1.2.2. Materiali con conducibilità termica

Per quanto riguarda la conducibilità termica, i filler più utilizzati e studiati sono riassunti nella tabella in Figura 5.

| Filler | TC [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$] ^a |
|---|---|
| Carbon fillers | |
| CNT (carbon nanotubes) | 2000–6000 |
| Graphene | ~4000 |
| Pitch-based carbon fibers (along the axis) | 530–1100 |
| Graphite powder | ~12; 110–190 |
| Carbon Black | 6–174 |
| EG (expanded graphite) (c axis) | 2–7 |
| Pyrolytic graphite powder (ab directions) | 390 |
| Metallic fillers | |
| Copper powder | 385 |
| Silver powder | 420 |
| Aluminum flakes and powder | 204 |
| Ceramic fillers | |
| BN (Boron Nitride) | 250–300 |
| BeO (Beryllium Oxide) | 260 |
| AlN (Aluminum Nitride) | 200 |
| Al ₂ O ₃ (Aluminum Oxide) | 25 |

Figura 5. Elenco filler conduttivi termicamente con relativa conducibilità termica. [9]

Tra i filler più usati, come nel caso della conducibilità elettrica, vi sono sicuramente quelli a base di carbonio o metallici. Oltre a questi risulta però anche interessante l'utilizzo di cariche ceramiche come allumina (Al₂O₃) o nitrato di boro (BN) che portano a conducibilità termica mantenendo isolamento dal punto di vista elettrico.

Jiang et al. [10] hanno studiato l'effetto sinergico tra grafene e allumina (Al₂O₃) per ottenere un materiale composito conduttivo termicamente a base di PLA adatto alle tecniche di AM. Nel grafico in Figura 6 si può osservare come varia la conducibilità termica del materiale all'aumentare della frazione in massa di Al₂O₃. In particolare, dalla curva nera si vede come un aumento della percentuale di filler porta a un notevole aumento della conducibilità. Allo stesso tempo però, dalla curva rossa, si vede come l'aggiunta di 1% di grafene porta a un incremento ancora maggiore della conducibilità. Questo perché la grande superficie specifica del grafene permette di mettere completamente in contatto le particelle di Al₂O₃ disperse creando un percorso conduttivo nella matrice.

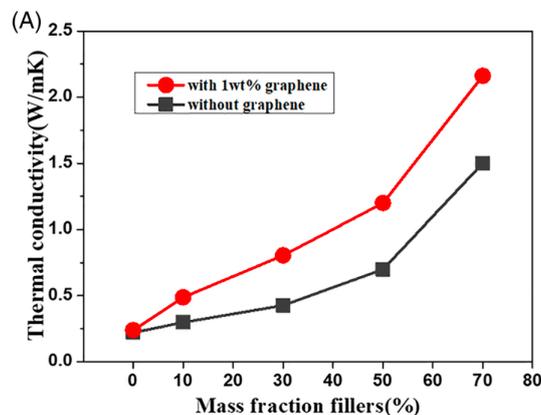


Figura 6. Confronto della conducibilità termica del PLA con e senza grafene a diverse percentuali di Al₂O₃. [10]

A influenzare la conducibilità termica del composito polimerico non è solo il tipo di carica e le quantità utilizzate, ma bensì anche la direzione che assume il filler nella matrice. Molti studi, infatti, si focalizzano su come il processo di estrusione del filamento e di stampa 3D porti ad un allineamento dei filler nella direzione di stampa e quindi a un miglioramento più notevole della conducibilità in quella direzione.

L'importanza della direzione deriva dall'anisotropia della conducibilità termica tipica di alcuni filler. Il grafene, per esempio, presenta una conducibilità termica *in-plane* (IP) di circa $1000\text{--}5300\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$, che è molto maggiore a quella *through-plane* (TP) ($5\text{--}20\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Jing et al. [11] hanno misurato tramite tecnica laser flash la conducibilità IP e TP di provini di polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) additivato con nanofogli di grafene (GNPs). I campioni sono stati stampati in due modalità diverse (Figura 7) e sono stati chiamati rispettivamente *flat sample* (FS) e *vertical sample* (VS).

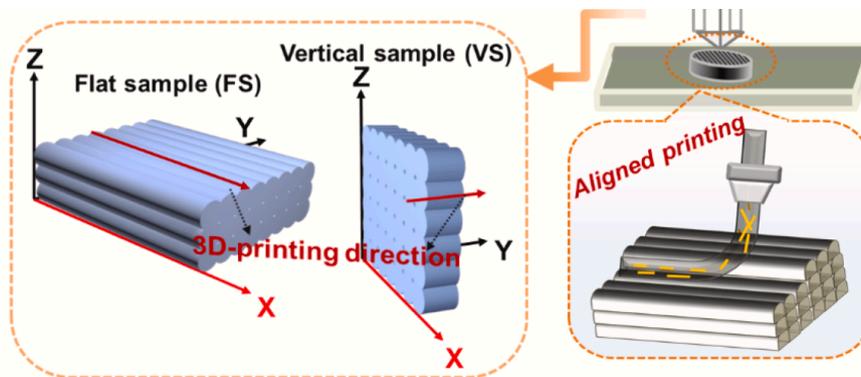


Figura 7. Schema allineamento dei filler durante lo stampaggio 3D e diverse modalità di stampaggio.[11]

Le analisi laser flash sono state effettuate in 3 diverse condizioni schematizzate in Figura 8a e i risultati sono riportati nel grafico b. Si può osservare che in tutti e tre i casi la conducibilità termica aumenta all'aumentare del carico di GNPs. Inoltre, la conducibilità TP misurata nel *vertical sample* (VS-TP) è sempre maggiore a entrambe le conducibilità TP e IP del *flat sample*. Questo risultato è legato al fatto che nel caso VS-TP le lamelle di grafene sono orientate lungo la direzione del flusso di calore, e creano quindi dei percorsi conduttivi continui attraverso tutto lo spessore del provino. Nella condizione FS-TP invece il flusso di calore è perpendicolare alla direzione delle GNPs e inoltre viene interrotto dai vuoti presenti tra i filamenti che costituiscono i diversi strati.

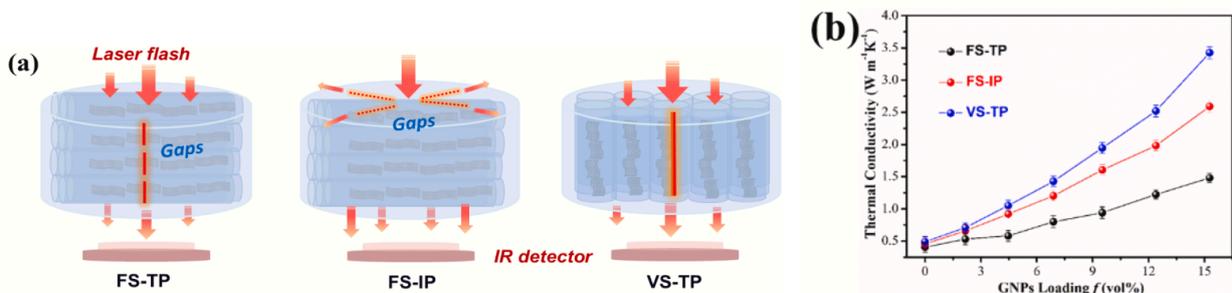


Figura 8. (a) Schema delle misure di conducibilità termica TP e IP dei provini VS e FS tramite laser flash. (b) Grafico della conducibilità termica al variare del carico di GNPs dei tre casi illustrati in (a). [11]

L'elevata conducibilità elettrica che caratterizza i filler carboniosi, ne limita però anche il loro utilizzo. Nel campo della microelettronica, per esempio, sono spesso richiesti materiali dotati sia di buona conducibilità termica, che di isolamento elettrico. L'utilizzo di filler ceramici, come il nitrato di boro (BN), permette di risolvere questo problema poiché oltre a essere buoni conduttori termici, sono appunto, anche ottimi isolanti elettrici. In modo simile al grafene, le lamelle di BN, presentano una conducibilità termica *in-plane* ($600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) molto maggiore rispetto a quella *through-plane* ($30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). [12]

Liu et al. [12] hanno sviluppato un composito a base di poliuretano termoplastico (TPU) additivato con BN e sono andati a studiare come l'allineamento dei filler, indotto dal flusso elongazionale a cui è soggetto il materiale durante il processo di stampa, vada a influenza le proprietà di conducibilità termica. Per fare ciò si è misurata la conducibilità termica lungo due direzioni chiamate *printing direction* (PD) e *thickness direction* (TD), come illustrato in Figura 9.

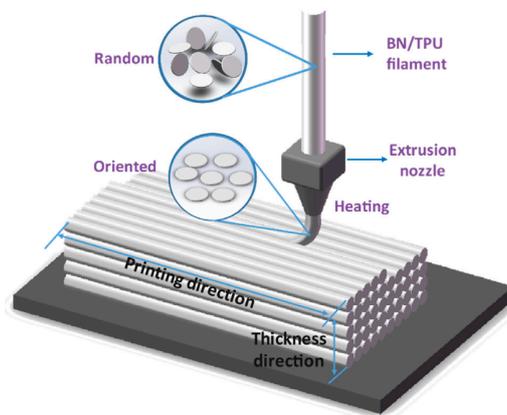


Figura 9. Schema deposizione del materiale durante il processo di stampa 3D con conseguente allineamento dei filler nella direzione di stampa. [12]

Ciò che si è osservato è un aumento della conducibilità termica nella PD molto più rapido e importante rispetto a quello che si osserva nella TD. Inoltre, dal grafico (a) in Figura 10, si nota che perfino in assenza di filler la conducibilità lungo la PD è maggiore. Andando poi a confrontare i valori di conducibilità dei provini stampati in 3D con provini ottenuti con una pressa (Figura 10b) si può vedere come quelli ottenuti per compressione presentino conducibilità termica leggermente maggiore rispetto a quelli TD, ma comunque molto più bassa rispetto a quelli PD.

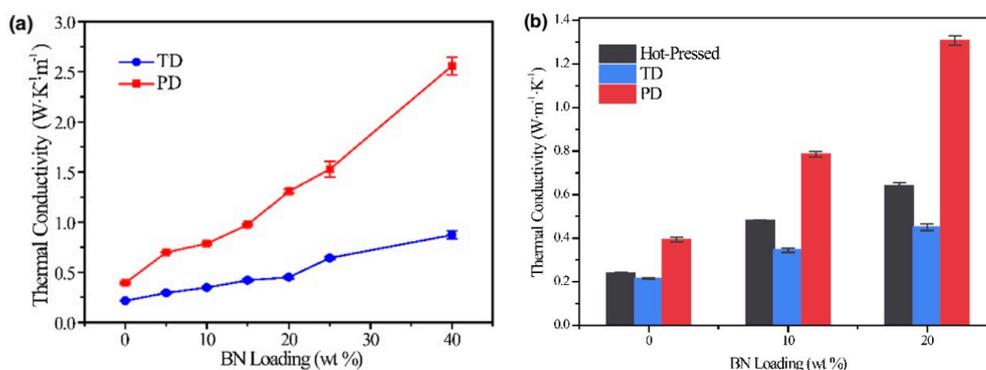


Figura 10. (a) Variazione della conducibilità termica lungo le direzioni PD e TD in funzione del carico di BN. (b) Confronto della conducibilità termica a diversi carichi di BN di provini pressati e 3D (PD e TD). [12]

1.2.3. Materiali con resistenza al fuoco

Uno dei principali difetti dei materiali polimerici è la loro sensibilità alla combustione. Solo alcuni polimeri, infatti, come PVC, PBO o PTFE sono intrinsecamente resistenti alla fiamma e vengono definiti come autoestinguenti. I polimeri tipicamente usati nelle tecniche FDM come PLA e ABS o le poliolefine come PP e PE sono invece altamente infiammabili. Per questi polimeri è necessario utilizzare degli additivi ritardanti di fiamma come idrossidi inorganici, composti fosforati, sistemi a comportamento intumescente o delle nanocariche se si vogliono migliorare le loro prestazioni in questo campo.

Y. Guo et al. [13] hanno deciso di sviluppare un filamento resistente al fuoco sostenibile dal punto di vista ambientale. Per fare ciò hanno scelto come matrice polimerica il PLA e come ritardanti di fiamma un composto fosforato (melammina polifosfata - MPP) e una nanocarica (Cloisite 30B). Con un 17% di MPP hanno osservato un aumento della resistenza al fuoco del PLA, raggiungendo una classificazione V2 al test UL94. Allo stesso tempo però hanno osservato una diminuzione notevole delle proprietà meccaniche. Aggiungendo un 1% di Cloisite 30B hanno risolto il problema del decremento delle proprietà meccaniche e ottenuto la classificazione V0 al test UL94. Sono poi riusciti a estrarre un filamento adatto alla stampante 3D e con questo a stampare dei provini, i quali hanno mantenuto la classificazione UL94-V0 e inoltre non hanno mostrato una diminuzione importante delle proprietà meccaniche. Dal grafico in Figura 11 vediamo i risultati delle prove al cono calorimetrico dei provini in puro PLA e in PLA additivato con un 17% di MPP e un 1% di Cloisite 30B, stampati sia a iniezione che in 3D. Per entrambi i materiali si può vedere come l'uso di diverse tecniche di lavorazione non vada a influenzarne il comportamento al fuoco. Si può però notare che in entrambi i casi, i provini stampati in 3D, presentano un *time to ignition* (TTI) più breve rispetto al corrispettivo provino stampato a iniezione. Una possibile causa può essere la maggiore rugosità superficiale dei campioni stampati in 3D.

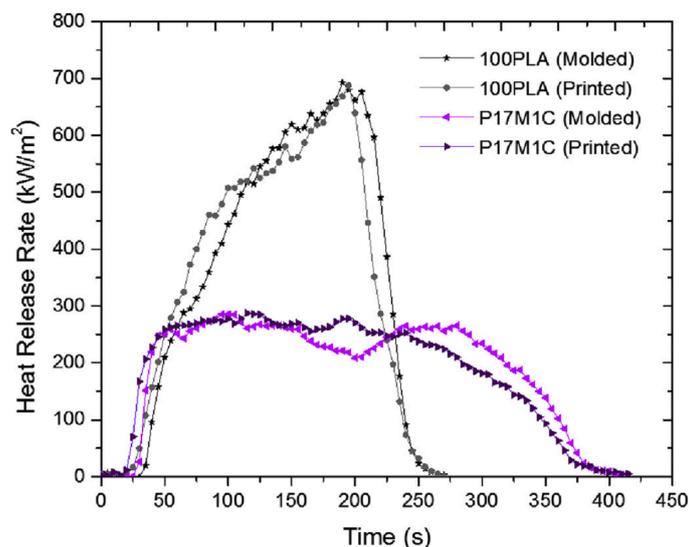


Figura 11. Risultati delle prove al cono calorimetrico dei provini in puro PLA (100PLA) e in PLA additivato con un 17% di MPP e un 1% di Cloisite 30B (P17M1C), stampati sia a iniezione che in 3D. [13]

L. Geoffroy et al. [14] hanno sviluppato dei compositi a base di etilen vinil acetato (EVA) additivato con 30wt% e 65wt% di ATH (idrossido di alluminio) e con 10wt% di grafite espandibile (EG). I provini 3D sono anche stati confrontati con i corrispettivi provini ottenuti con una pressa a caldo. Dai risultati delle prove al cono calorimetrico riportati nei seguenti grafici è possibile notare come in tutti e tre i casi, l'aggiunta degli additivi, porta a una riduzione di pHRR e THR, ma le migliori performance di resistenza al fuoco si ottengono con un 65% di ATH (Figura 12C) e un 10% di EG (Figura 12D). Andando a guardare l'effetto della lavorazione sulle proprietà si può subito notare che i provini in EVA (Figura 12A) ed EVA/ATH (sia 30wt% che 65wt%) stampati a compressione e 3D presentano un comportamento al fuoco molto simile fra loro. Nel caso invece EVA/EG, i campioni stampati a compressione presentano proprietà di ritardo alla fiamma nettamente migliori rispetto a quelli 3D.

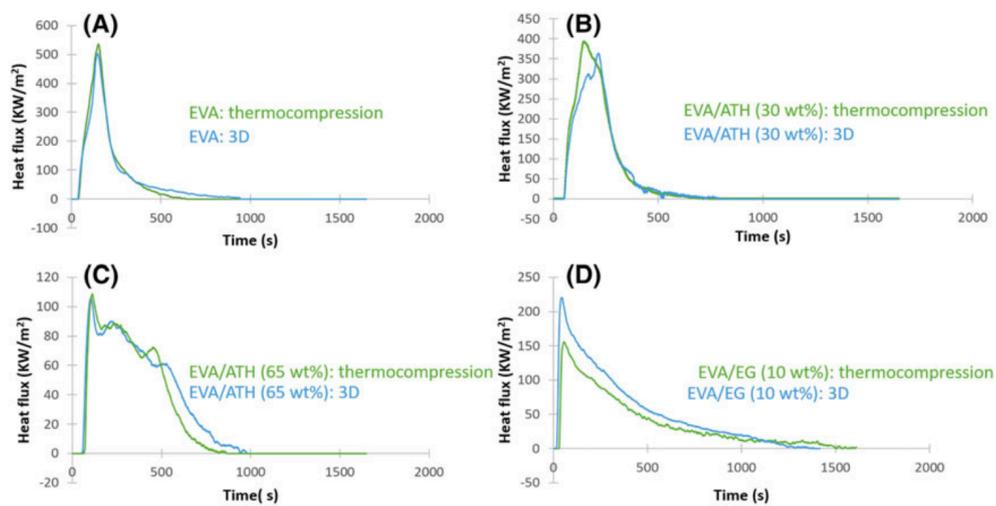


Figura 12. Confronto del comportamento al fuoco di provini stampati a compressione e in 3D: (A) EVA, (B) EVA/ATH (30 wt%), (C) EVA/ATH (65 wt%), and (D) EVA/EG (10 wt%). [14]

Nella tabella in Figura 13 è presente un elenco dei principali materiali per tecniche di AM, resistenti al fuoco, disponibili oggi in commercio. Anche in questo caso si può notare la mancanza di prodotti a base di polipropilene.

| Product name | Company | Type of polymer | UL-94 rate | Method for printing |
|-----------------------------------|---------------------|--|------------|---------------------|
| Onyx FR | Markforged | PA6 | V-0 | FFF |
| PA6/66-GF20 FR LS Using Exolit® | Clariant | PA6/66 | V-0, V-2 | FFF |
| Firewire® FR-ABS | Firewire | ABS | V-0 | FFF |
| ABSpro Flame Retardant | Formfutura | ABS | V-0 | FFF |
| Flame Retardant PLA | ECO | PLA | V-0 | FFF |
| Flame retardant ABS | Atomic Filament | ABS | V-0 | FFF |
| Evolution FR | Cubicure | Halogen-free photopolymer | V-0 | SLA |
| PA 2210 FR | Materialise | PA | V-0 | SLS |
| PA2241 FR | EOS GmbH | PA12 | | SLS |
| ULTEM 9085 | Materialise | Amorphous thermoplastic polyetherimide | V-0 | FDM |
| Windform FR1, FR2 | CRP Technology | PA | V-0 | SLS |
| Novamid® AM1030 FR (F) | DSM | PA6/66 | V-0, V-2 | FDM |
| PA-AF (Previously called Alumide) | Materialise | Blend of PA and aluminum powders | - | FDM |
| Nylon 11 FR* | Stratasys | PA | | SLS |
| Nylon 12 FR* | Stratasys | PA | | SLS |
| Essentium PEEK | Essentium Materials | PEEK | V-0 | FDM |

* Containing halogenated FR.

Figura 13. Elenco dei materiali per tecniche di AM, resistenti al fuoco, disponibili oggi in commercio. [15]

1.2.4. Materiali con azione battericida

Un altro settore in cui le tecniche FDM hanno suscitato molto interesse è stato quello biomedicale. Negli ultimi anni sono infatti nati molti studi legati alla possibilità di stampare in 3D componenti dotati di proprietà antibatteriche. Nell'ambito dell'ingegneria tissutale, per esempio, la ricerca è rivolta allo stampare scaffold, ossia "impalcature" tridimensionali da inserire nel corpo a sostegno di una determinata struttura cellulare, e le parti viventi di tale struttura, ovvero organi, tessuti, ossa o parte di questi.

Indipendentemente dall'applicazione, al fine di fornire attività antimicrobica o antibatterica a una parte stampata in 3D, possono essere impiegate diverse strategie, tra cui l'uso di polimeri naturali antimicrobici (es. la cellulosa), l'incorporazione e il rilascio di agenti antimicrobici o l'introduzione di una funzionalità antibatterica attraverso una modifica della superficie. Per quanto riguarda l'uso di polimeri termoplastici additivati con agenti antimicrobici, Millis et al. [16] hanno studiato la citocompatibilità e le proprietà antimicrobiche di campioni 3D a base di PLA e PMMA caricati con specifiche quantità di farmaci, come ad esempio gentamicina solfato (GS). Hanno poi dimostrato come con tutti i materiali dopati con i diversi farmaci sia possibile stampare con facilità sfere, dischi e filamenti in grado di inibire la crescita batterica.

Un altro esempio è dato dallo studio di Vidakis et al. [17], nel quale è stato prodotto un filamento a base di PLA additivato con nanoparticelle di argento (AgNP). I campioni stampati in 3D, in test di vitalità di batteri di *Staphylococcus aureus* e di *Escherichia coli*, hanno mostrato notevoli proprietà antimicrobiche. Inoltre, i provini 3D additivati con AgNP hanno mostrato maggiore idrofobicità rispetto a quelli in puro PLA. Questa maggiore idrofobicità è molto importante in molte applicazioni biomediche, infatti, le superfici dotate di proprietà antiadesive permettono di evitare l'attaccamento e la colonizzazione di microorganismi. Oltre all'argento, altri additivi studiati e utilizzati nella produzione di compositi polimerici antibatterici sono il grafene, l'ossido di titanio (TiO₂), il rame o lo zinco.

1.3. Compositi di polipropilene

In questo capitolo verranno descritte le due cariche utilizzate in questo lavoro di tesi, il nitruro di boro e la Cloisite-20A, e verranno forniti esempi sul loro utilizzo in matrici di polipropilene.

1.3.1. Nitruro di boro

Il nitruro di boro esiste in quattro diverse forme allotropiche: esagonale (h-BN), cubica (c-BN), romboedrica (r-BN) e wurtzite (w-BN). Mentre il c-BN è molto simile al diamante e presenta una durezza Vickers di 1,3-1,5 GPa, il nitruro di boro esagonale presenta una struttura atomica a nido d'ape simile a quella del grafene e per questo viene chiamato "white graphene". I piani cristallini sono costituiti da esagoni di boro e azoto alternati e legati da forti legami covalenti, mentre tra i piani i legami sono deboli e di tipo Van der Waals. Grazie alle sue proprietà, il nitruro di boro è un ottimo filler per materiali compositi polimerici che devono avere una buona conducibilità termica mantenendo comunque le caratteristiche dielettriche. Infatti, questo materiale è un ottimo isolante

elettrico (resistività elettrica: $3 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$) grazie al band gap di 5,2 eV, presenta elevata conducibilità termica (teorica di $\sim 2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ e sperimentale di $380 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), buona resistenza all'ossidazione, inerzia chimica e buona resistenza meccanica (modulo di Young pari a 36,5 GPa). [18][19]

Un'altra classificazione può essere fatta in relazione alle dimensioni:

- Zero dimensionale (0D BN): BN in forma di nanoparticelle e fullereni.
- Uno dimensionale (1D BN): nanotubi di BN (BNNT), i quali sono considerati i nanomateriali più leggeri e rigidi, con un modulo di Young maggiore di 1 TPa e un band gap molto più ampio ($\sim 5,5 \text{ eV}$) [20].
- Due dimensionale (2D BN): nanofogli di BN (BNNS), i quali presentano un'elevata conducibilità termica *in-plane* pari a $600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. [12]
- Tre dimensionale (3D BN): filler nanoporoso dotato di un'elevata area superficiale specifica. [21]

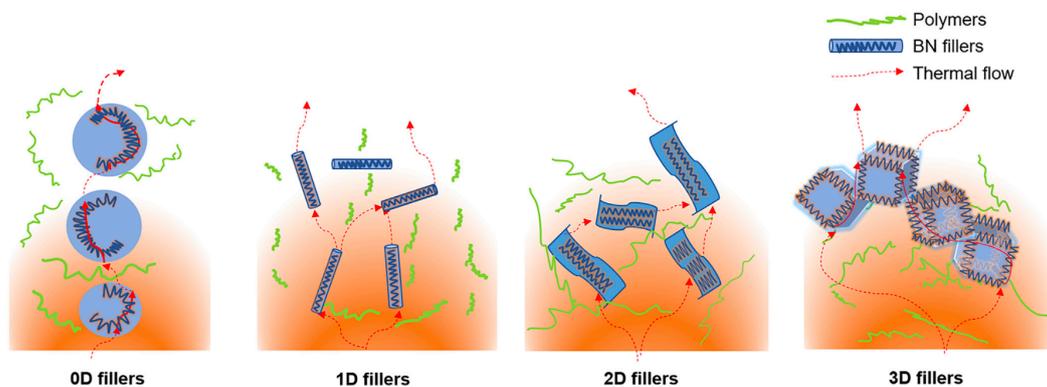


Figura 14. Modelli di trasporto termico in compositi polimerici utilizzando riempitivi di diverse dimensioni. [21]

Indipendentemente dalla forma, per riuscire ad avere conducibilità termica all'interno di una matrice polimerica isolante è necessario arrivare a una condizione di percolazione. Ovvero raggiungere una concentrazione critica di filler in grado di creare contatto tra le particelle di filler per formare almeno un percorso conduttivo continuo nella matrice polimerica. Aumentando ulteriormente la concentrazione di filler, la conduttività del campione continua ad aumentare, ma tenderà poi a saturarsi. La concentrazione di carica necessaria per raggiungere la soglia di percolazione dipende inoltre dalla forma dei filler; con filler 1D o 2D sono necessarie percentuali molto più basse rispetto al caso di nanoparticelle (0D).

Xiong et al. [22] hanno utilizzato h-BN per produrre delle mascherine in PP dotate di azione antibatterica. Per fare ciò le lamelle di h-BN sono state sottoposte a una funzionalizzazione antibatterica: un trattamento al plasma ha portato alla formazione di gruppi OH sulla superficie delle lamelle, ai quali in seguito si sono potuti legare in modo covalente dei sali di ammonio quaternari (QAC). Le fibre di PP ultrafini e non tessute sono state immerse nella sospensione di QAC/h-BN e successivamente sono state fatte asciugare e pressate a formare una membrana fibrosa nanocomposita. Rispetto alle sole fibre di PP ($0,13 \text{ W/mK}$) l'aggiunta di QAC/h-BN ha portato a un aumento della conducibilità termica del 706,5% ($0,88 \text{ W/mK}$) e inoltre la temperatura superficiale

raggiunta dalla mascherina in QAC/h-BN/PP dopo 60 minuti di utilizzo è risultata essere più alta (33.6 °C) rispetto a quella di una mascherina chirurgica ordinaria (31.8 °C). Questo dimostra che la funzionalizzazione del PP porta ad avere una maggiore dissipazione del calore. Dalle immagini SEM in Figura 15 si può infatti vedere che le nanoparticelle di h-BN sono andate a formare dei veri e propri ponti tra le fibre di PP, creando un percorso conduttivo termicamente.

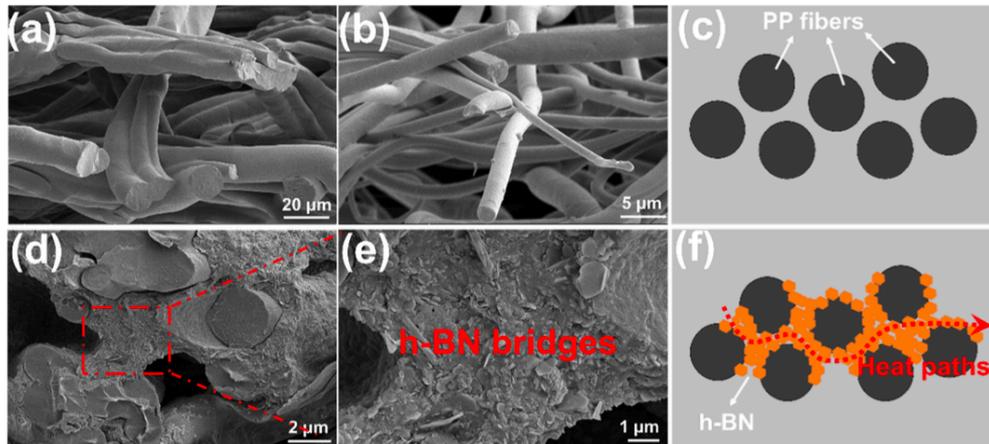


Figura 15. (a, b, c) Immagini SEM e illustrazione fibre di PP, (d, e, f) immagini SEM e illustrazione composito QAC/h-BN/PP. [22]

Con test antibatterici hanno poi mostrato che l'antibacterial rate delle membrane fibrose nanocomposite è del 99,3% per *E. coli* e del 96,1% per *S. aureus*.

Il lavoro di J. Li et al. [23] invece, in modo simile al nostro, ha avuto l'obiettivo di produrre e studiare un materiale per la tecnica di *fused filament fabrication* (FFF) a base di PP e h-BN. In particolare, hanno deciso di utilizzare un 35 wt% di h-BN e hanno studiato come variano le proprietà del materiale al variare delle dimensioni del filler (4, 15 e 27 μm chiamati rispettivamente BN-S, BN-M, BN-L). Dalle analisi al laser flash si può vedere prima di tutto che con filler di maggiori dimensioni hanno ottenuto migliori valori di conducibilità termica e inoltre che la conducibilità nella direzione di stampa, parallela alla superficie del provino, è risultata essere molto più grande rispetto a quella nella direzione perpendicolare. La conducibilità nella direzione perpendicolare risulta perfino essere leggermente inferiore a quella misurata nei provini pressati. Questi risultati sono simili e concordi a quelli già visti nel lavoro di Liu et al. [12].

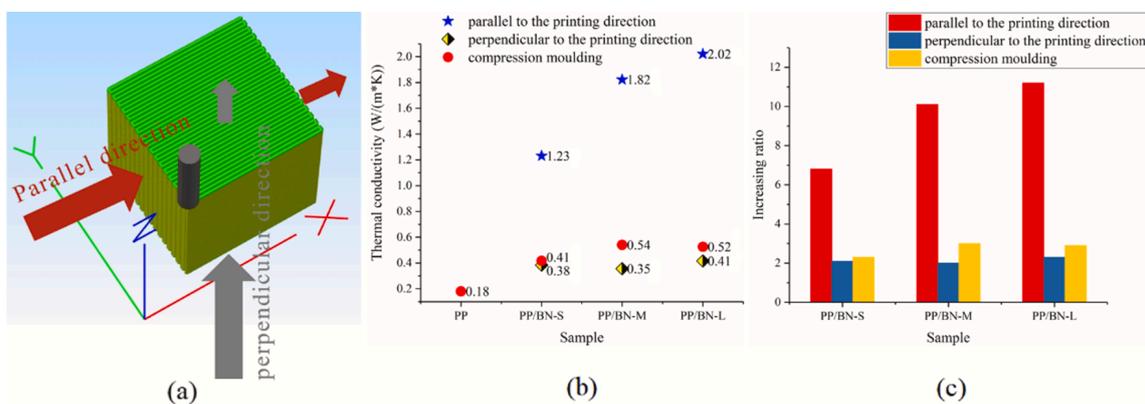


Figura 16. (a) Schema dello stampaggio 3D dei campioni, (b) conducibilità termica dei campioni stampati in 3D e pressati, (c) aumento del rapporto di conducibilità termica tra i campioni stampati e pressati rispetto al PP puro. [23]

1.3.2. Cloisite-20A

La Cloisite-20A è un minerale argilloso e quindi un fillosilicato. Si tratta in particolare di bentonite modificata con un compatibilizzante organico di catene corte. La presenza di questo compatibilizzante si può confermare sia dalla spettroscopia infrarossa che dall'analisi termogravimetrica (TGA). Infatti, dallo spettro IR (Figura 17) oltre ai picchi a 3600 cm^{-1} (stretching OH del legame Si-OH) e a 1000 cm^{-1} e 450 cm^{-1} (stretching Si-O-Si degli ioni tetraedrici nella struttura stratificata), si possono vedere anche quelli a $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ e 1400 cm^{-1} , che sono rispettivamente i picchi di stretching e bending del CH_2 della catena organica del compatibilizzante. [3]

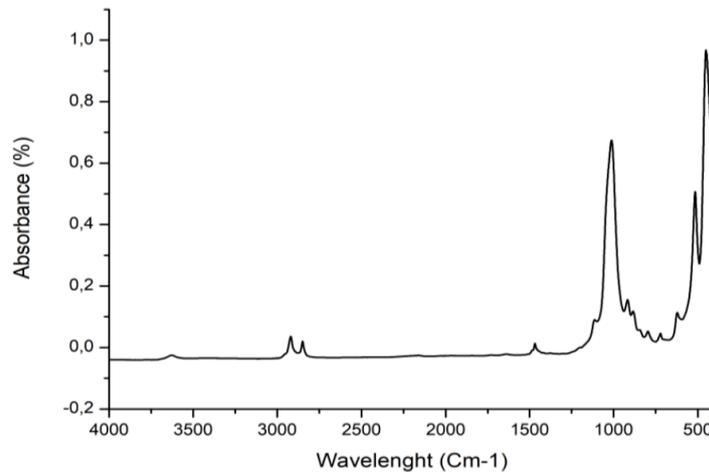


Figura 17. Spettro IR della Cloisite-20A. [3]

Dalla TGA (Figura 18) invece possiamo vedere che si verifica una prima perdita di peso di circa il 25% tra i 200 e i 400°C . Questa perdita di peso dipende proprio dalla degradazione del compatibilizzante organico. La restante perdita di peso a più alta temperatura invece è attribuibile alla condensazione dei silanoli (Si-OH) presenti sulla superficie della bentonite. [3]

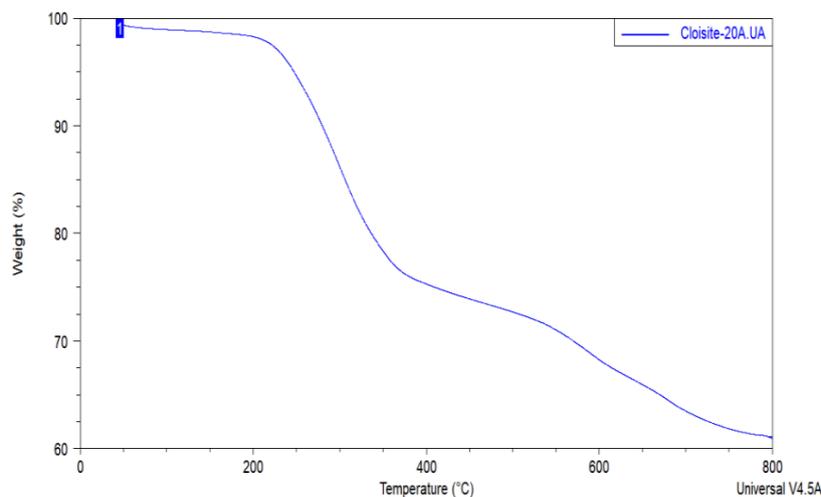


Figura 18. TGA della Cloisite-20A. [3]

In generale l'utilizzo di *nanoclays* come filler in matrici polimeriche, porta ad avere un miglioramento delle proprietà meccaniche, delle proprietà termiche e di resistenza al fuoco del materiale e per questo possono venire utilizzate come ritardanti di fiamma.

Il principale vantaggio delle nanocariche rispetto ad altri ritardanti di fiamma, come sistemi a comportamento intumescente o idrossidi inorganici, è la bassissima quantità richiesta per ottenere le proprietà desiderate. Sono infatti sufficienti percentuali intorno al 3-6%, mentre ad esempio per idrossidi inorganici sono necessarie concentrazioni del 50-60%. I silicati lamellari hanno però bisogno di un compatibilizzante polare che vada a migliorarne la distribuzione all'interno della matrice polimerica, come per esempio del PP graffiato con anidride maleica (PP-g-MA).

Nelle seguenti TGA si può vedere l'effetto di alcune nanocariche sulla stabilità termica del PP, con e senza compatibilizzante. Nella prima TGA (Figura 19A), in assenza di compatibilizzante, la T_{onset} (temperatura a cui è avvenuta una perdita di peso del 2%) rimane uguale a quella del PP in aria. Si può però osservare un ritardo nella degradazione, soprattutto in presenza della Cloisite-20A. Questo ritardo diventa ancora più accentuato con l'aggiunta del compatibilizzante (Figura 19B).

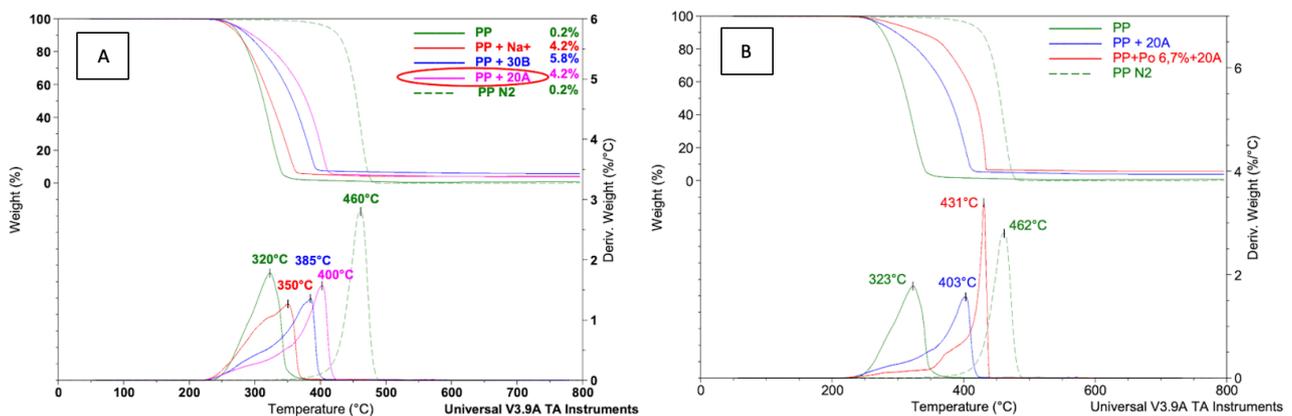


Figura 19. (A) TGA di nanocompositi a base di PP senza compatibilizzante, (B) Confronto TGA di nanocompositi PP/Cloisite-20A con e senza compatibilizzante con le curve TGA di PP in aria e azot. [24]

Durante la combustione di polimeri nanocompositi ciò che si osserva è solitamente una diminuzione del picco di HRR e una più lenta perdita di massa, ma anche un TTI più breve. Tutto ciò si può spiegare come segue: la degradazione termica dell'*organoclay* porta alla formazione di siti acidi sulle lamelle di argilla. Tutti questi siti attivi possono accettare elettroni da molecole donatrici e formare quindi dei radicali liberi. Da un lato quindi questi siti attivi catalizzano l'inizio della decomposizione della matrice polimerica e questo è il motivo per cui per i nanocompositi il TTI è più breve e inizialmente la velocità di crescita dell'HRR è più elevata. Dall'altro lato però i siti attivi possono catalizzare la formazione di uno strato di *char* protettivo sul composito, che blocca il passaggio di ossigeno e di prodotti volatili. Inoltre, possono anche catalizzare la deidrogenazione e il *crosslinking* delle catene polimeriche. Di conseguenza la stabilità termossidativa aumenta e il picco massimo di HRR diminuisce. L'intero processo è schematizzato in Figura 20. [25]

In Figura 21 sono riportate le curve HRR di alcuni nanocompositi a matrice di PP studiati da H. Qin et al. [25]. Si può subito notare come in entrambi i grafici, le curve dei nanocompositi presentino un

pHRR inferiore rispetto a quello del PP puro, e allo stesso tempo abbiano un *time to ignition* più breve con una pendenza iniziale di crescita dell'HRR maggiore.

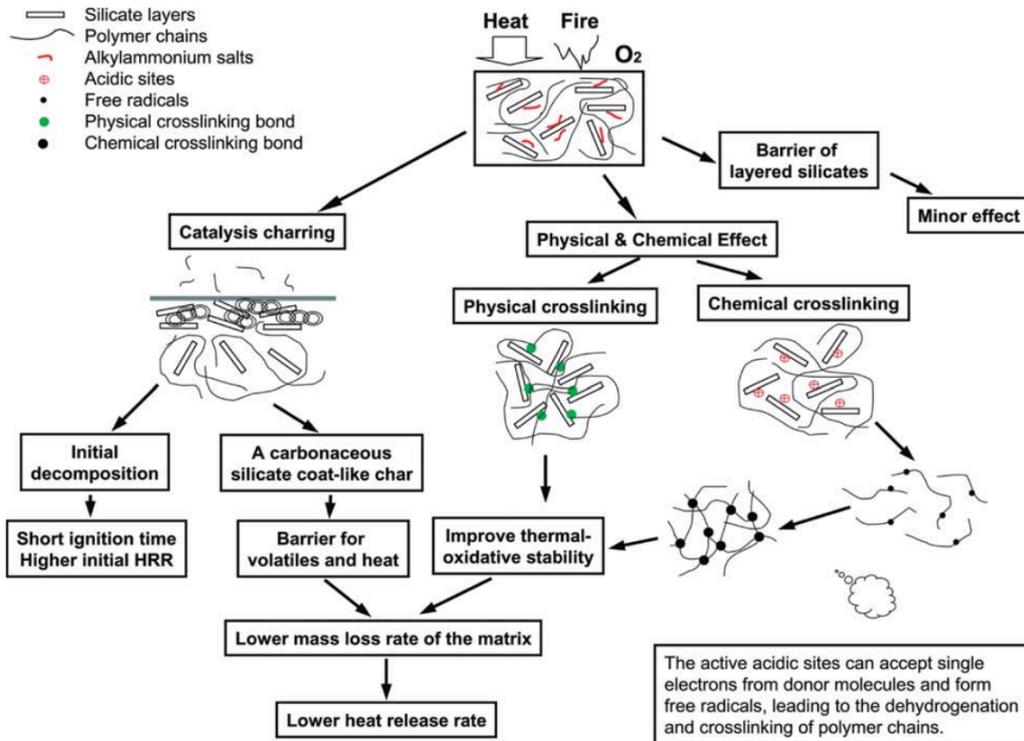


Figura 20. Schema del processo di charring di nanocompositi PP/clay durante la combustione. [25]

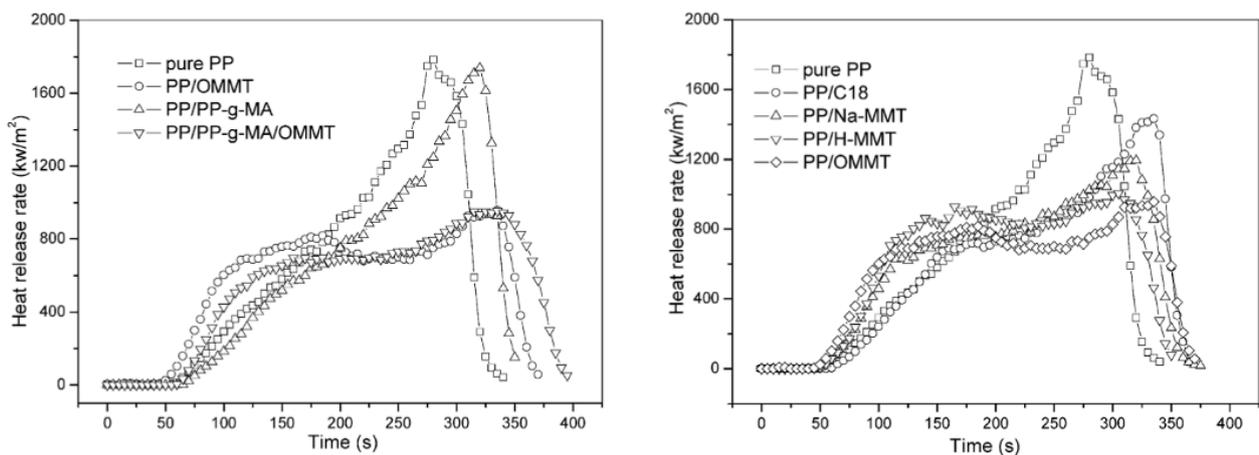


Figura 21. A sx: curve HRR di puro PP, PP/PP-g-MA, PP/OMMT, PP/PP-g-MA/OMMT; a dx: curve HRR di puro PP, PP/C18, PP/Na-MMT, PP/H-MMT, PP/OMMT. [25]

L'effetto delle nanocariche diventa ancora più interessante quando vengono utilizzate insieme ad altri ritardanti di fiamma, in quanto tra questi a volte si può generare un effetto sinergico.

2. Materiali e Metodi

2.1. Materiali utilizzati

In questo capitolo verranno analizzati e descritti i materiali utilizzati, gli strumenti impiegati per la loro realizzazione e per la loro caratterizzazione.

2.1.1. Polipropilene

Il polimero usato come matrice è il Polipropilene ISPLEN® PB 170 G2M in forma di copolimero statistico polipropilene e polietilene. Questo polimero possiede un Melt Flow Index pari a 12 g/10 min e verrà chiamato PP COPO. La scelta di questo particolare polimero è stata dettata dal fatto che in precedenti lavori di tesi [2] [3] si è visto come con l'aggiunta di cariche sia possibile arrivare a valori di viscosità che lo rendono adatto alla tecnica FDM.

Viene riportata in Figura 22 la scheda tecnica del PP ISPLEN® PB 170 G2M prodotto da Repsol – Chemicals.

| PROPERTIES | VALUE | UNIT | MÉTHOD |
|---------------------------------------|-------|-------------------|----------|
| General | | | |
| Melt flow rate (230°C/ 2,16 kg) | 12 | g/10 min | ISO 1133 |
| Density at 23°C | 905 | kg/m ³ | ISO 1183 |
| Mechanical | | | |
| Flexural modulus of elasticity | 1.200 | MPa | ISO 178 |
| Charpy impact strength (23°C,notched) | 8 | kJ/m ² | ISO 179 |
| Thermal | | | |
| HDT 0,45 MPa | 85 | °C | ISO 75 |
| Others | | | |
| Shore Hardness | 62 | - | ISO 868 |

Figura 22. Scheda tecnica Polipropilene ISPLEN® PB 170 G2M.

2.1.2. Nitruro di Boro

Il nitruro di boro utilizzato è il BN esagonale (*h*-BN) della Sigma-Aldrich®. Il materiale si presenta in forme di polvere bianca con una morfologia a lamelle, di dimensione media di 1 µm e una purezza al 98%. In Figura 23 viene riportata la scheda tecnica della polvere presente sul sito Sigma-Aldrich [26]:

Scheda delle specifiche

| | |
|----------------------|------------------------------------|
| Nome del prodotto | Boron nitride powder, ~1 µm, 98% |
| N° Catalogo | 255475 |
| Marchio del prodotto | ALDRICH |
| Numero CAS | 10043-11-5 |
| Peso molecolare | 24.82 |
| TEST | SPECIFICHE |
| APPEARANCE (COLOR) | White to Off White |
| APPEARANCE (FORM) | Powder |
| PARTICLE SIZE | CA. 1 MICRON AVERAGE PARTICLE SIZE |
| ICP ANALYSIS | CONFIRMS BORON COMPONENT |
| ASSAY (ICP) | 42.5% - 44.6% B |

Figura 23. Scheda tecnica del h-BN della Sigma-Aldrich®. [26]

2.1.3. Nanocarica - Cloisite-20A

Come nanocarica si è stato deciso di utilizzare la Cloisite-20A (C-20A) fornita da BYK [27]. Di seguito viene riportata la scheda tecnica.

Composition

Organophilic phyllosilicate

Typical Properties

The values indicated in this data sheet describe typical properties and do not constitute specification limits.

Bulk density: 350 kg/m³
Density (20 °C): 1.80 g/cm³
Particle Size, D₅₀: < 10 µm
Moisture content: < 2.5 %
Supplied as: White powder
Lamellar spacing (XRD, d₀₀₁): 2.7 nm

Food Contact Legal Status

For the current food contact legal status, please contact our product safety department or visit www.byk.com for further information.

Storage and Transportation

To be stored and transported below 50 °C. Store dry.

Figura 24. Scheda tecnica della Cloisite-20A della BYK. [27]

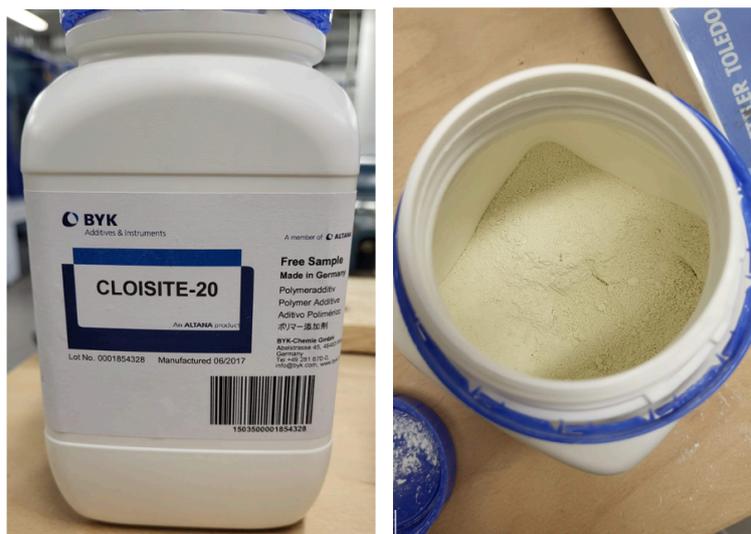


Figura 25. Cloisite-20A.

2.1.4. PP-g-MA

Nello sviluppo di nanocompositi sono fondamentali sia un'omogenea distribuzione che una buona dispersione della carica. Ciò, nel caso del PP, è molto difficile, a causa della mancanza di gruppi polari nelle macromolecole, e quindi della sua idrofobicità. Le argille invece sono idrofile e, a causa delle forze di Van der Waals che si vengono ad instaurare tra le lamelle, tendono a formare degli agglomerati durante la miscelazione con il polipropilene. Per migliorare la loro dispersione nella matrice polimerica è quindi necessario agire sulla diffusione delle catene polimeriche tra le lamelle della nano-argilla. Per facilitare l'esfoliazione dell'argilla e massimizzare il suo contatto interfacciale con la matrice polimerica è possibile usare dei compatibilizzanti, come per esempio un polimero graffato con anidride maleica.

È stato quindi utilizzato un polipropilene graffato con anidride maleica (PP-g-MA), fornito da Sigma-Aldrich, con una percentuale in peso di anidride maleica di circa 0,6%. I dati relativi a questo materiale sono riportati in Figura 26.

| | |
|-----------------|---|
| form | pellets |
| melt index | 115 g/10 min (190°C/2.16kg) |
| composition | maleic anhydride, ~0.6 wt. % |
| impurities | <6% calcium oxide |
| mp | 152 °C |
| transition temp | softening point 147 °C (Vicat, ASTM D 1525) |
| solubility | H ₂ O: insoluble |
| density | 0.95 g/mL at 25 °C |

Figura 26. Scheda tecnica PP-g-MA della Sigma-Aldrich.

2.1.5. FILOALFA® GRAFYLON® 3D

Grafylon®3d è un filamento per la stampa 3D in PLA, additivato con Graphene Plus, del marchio FILOALFA® [28]. Come riportato sul sito ufficiale, rispetto a un PLA normale è in grado di offrire:

- Modulo elastico: + 34%
- Resistenza alla trazione: + 23%
- Capacità allungamento: + 28%
- Conducibilità termica: +100% (da 0,1915 a 0,385 W/mK)

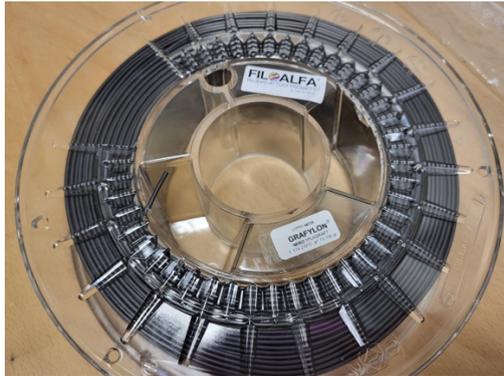


Figura 27 - FILOALFA® Grafylon® 3d

Sul sito sono poi riportati i parametri di stampa consigliati:

- Temperatura di estrusione: 170-210°C
- Temperatura della piattaforma: 0-50°C
- Ventola: ON

2.1.6. FILOALFA® ABS V0

ABS V0 è un filamento per la stampa 3D in ABS autoestinguente del marchio FILOALFA® [28]. Il filamento è prodotto da un granulato certificato UL94 V0 per l'estinzione delle fiamme ed è particolarmente indicato per la realizzazione di componenti che devono essere esposti a fonti di calore in modo prolungato e per proteggere sistemi elettrici o circuiti elettronici.



Figura 28 - FILOALFA® ABS V0.

I parametri di stampa consigliati riportati sul sito sono:

- Temperatura di estrusione: 240-260°C
- Temperatura della piattaforma: 70-110°C
- Ventola: OFF

In Figura 29 viene riportata la scheda tecnica.

| TECHNICAL DATE SHEET | | ABS AV0 | |
|---------------------------------|------------------------------|--|------------|
| PROPERTIES | | | |
| PROPERTIES | VALUE | METOD AND CONDICTION | |
| PHYSICAL & MECHANICAL | Density | 1,19 g/cm3 | ASTM D792 |
| | IZOD Impact Strength, 3.2mm | 25 kg·cm/cm | ASTM D256 |
| | Melt Flow Rate | 6 g/10min | ASTM D1238 |
| | Tensile strength | 430 kg/cm2 | ASTM D638 |
| | Tensile Modulus | 22'000 kg/cm2 | ASTM D638 |
| | Flexure Strength | 680 kg/cm2 | ASTM D790 |
| THERMAL | Heat Deflection Temperature | 95 °C | ASTM D648 |
| | Viscat Softening Temperature | 94 °C | ASTM D1525 |
| | Flammability: | UL94 | |
| | 1.5mm class V-0 | V-0 Class | |
| | 2.0mm class V-0,5VA | V-0,5VA Class | |
| | 3.0mm class V-0,5VA | V-0,5VA Class | |
| SUGGESTED PRINTER SETTING | | | |
| | VALUE | UNIT | |
| Extruder Temperature | 240 - 260 | °C | |
| Print Speed | 30 -50 | mm/s | |
| Bed Material | 80 - 100 | °C | |
| Drying Temperature | 70 - 80 ° C for 2-4 hr | | |
| PRODUCT DETAILS & CERTIFICATION | | | |
| Diameter | 1,75 mm 2,85 mm | Tollerance ± 0,05mm Tollerance ± 0,10mm | |

Figura 29.Scheda tecnica FILOALFA® ABS V0. [28]

2.2. Strumenti utilizzati per la realizzazione dei materiali

In questo capitolo verranno descritti i macchinari utilizzati per la produzione dei materiali, sia nella prima fase per trovare i materiali più adatti alla stampa 3D, sia nella successiva produzione in maggiore quantità degli stessi materiali scelti. Infine, verranno descritti gli strumenti utilizzati per la produzione del filamento e per la stampa 3D.

2.2.1. Compounding – Estrusore bivate co-rotante

Per la preparazione dei compound di PP COPO + BN e di PP COPO + C-20A + PP-g-MA è stato utilizzato l'estrusore bivate modello Process 11 di Thermo Fisher Scientific™ (Figura 30). Si tratta di un estrusore con due viti co-rotanti (11mm di diametro) posizionate all'interno di un cilindro riscaldato di lunghezza pari a 40 L/D con 7 zone riscaldate. La massima temperatura che è possibile impostare è 350°C mentre la massima velocità di rotazione delle viti è 1000 rpm. I polimeri e le cariche si possono introdurre utilizzando due diversi dosatori. Il materiale che esce dall'estrusore sotto forma di filamento viene raffreddato all'interno di una vasca contenente acqua e in seguito viene tagliato sotto forma di pellets. In Figura 31 si può osservare uno schema del sistema complessivo, costituito da estrusore con dosatore volumetrico, vasca di acqua per la solidificazione del filamento e sistema di pellettizzazione del filo.

Tramite il pannello di controllo touchscreen è possibile regolare le temperature relative ad ogni tratto del cilindro e la velocità delle due viti. Inoltre, è possibile monitorare il valore della pressione all'interno dell'estrusore.



Figura 30 – A sinistra: estrusore Process 11, vasca dell'acqua e taglierina; a destra: viti all'interno del cilindro. [29]

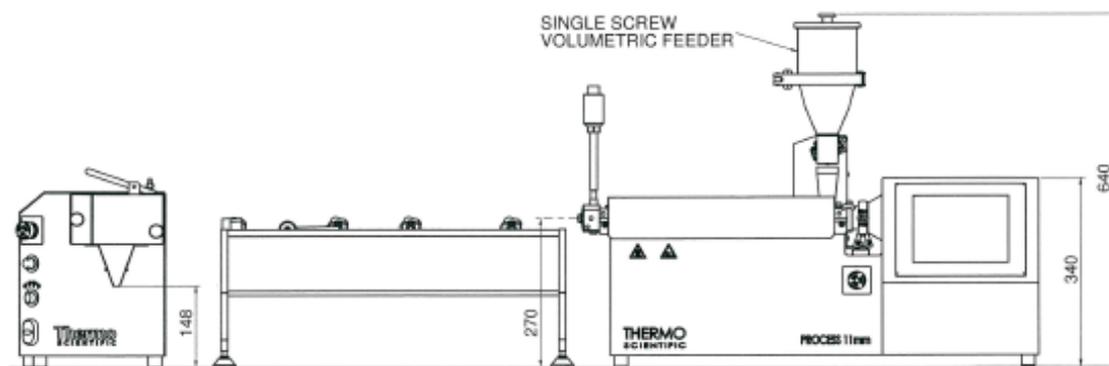


Figura 31 - Schema sistema complessivo: a partire da destra estrusore, vasca dell'acqua e taglierina.

Il profilo della vite è riportato in Figura 32. Gli elementi da cui è costituita sono:

- **FS** elementi di trasporto;
- **PS** elementi di alimentazione;
- **F30, F60, A90** elementi di masticazione dove il numero indica l'angolo di sfasamento tra un lobo e il successivo;
- **EXT** elemento di scarico.

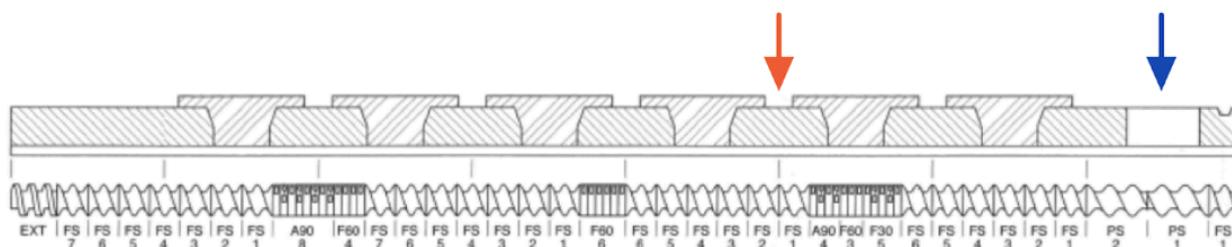


Figura 32. Profilo vite con ingresso polimero (freccia blu) e ingresso carica (freccia arancione). [3]

I parametri utilizzati per l'estrusione delle due diverse formulazioni sono i seguenti:

| | TEMPERATURA di tutte e 7 le zone | VELOCITÀ VITE |
|----------------------------------|---|----------------------|
| PP COPO + BN | 210°C | 350 rpm |
| PP COPO + C-20A + PP-g-MA | 190°C | 200 rpm |

Tabella 1. Parametri utilizzati per il processo di estrusione.

Per semplicità, da questo punto in poi, i due compound verranno chiamati rispettivamente PP COPO/BN e PP COPO/C-20A.

2.2.2. Produzione dei provini a compressione - Pressa

Per la produzione dei provini a compressione per le prove reologiche, di resistenza al fuoco e di conducibilità termica è stata utilizzata la pressa P200T della Collin (Figura 34). Si tratta di

una pressa a piani paralleli riscaldati. Lo strumento è costituito da due piatti, di cui uno mobile e uno fisso, all'interno dei quali si posizionano due lastre metalliche. Tra le lastre metalliche, che vengono ricoperte da un foglio di alluminio, teflon o carta da forno a seconda del polimero utilizzato, si posizionano gli stampi contenenti il materiale. In particolare, gli stampi utilizzati in questo lavoro sono stati:

- stampo con quattro fori a forma di disco con diametro pari a 25 mm e spessore pari a 1 mm, per l'ottenimento dei provini per le prove reologiche e per le analisi al light flash (Figura 33);
- stampo con quattro fori quadrati di lato 50 mm e spessore 3 mm, per l'ottenimento dei provini per le prove al cono calorimetrico e all'hot disk;
- stampo con cinque fori rettangolari di dimensioni 125x13x3 mm, per i provini del test UL94.



Figura 33 - Stampo provini reologia con PP COPO prima e dopo la stampa



Figura 34. Pressa Collin P 200 T.

Il processo può essere riassunto nei seguenti step:

- impostare la temperatura desiderata dei piani;
- raggiunta la temperatura, inserire tra i piani le 2 lamine di metallo rivestite di alluminio con in mezzo lo stampo riempito di materiale;
- avvicinare le piastre ed effettuare uno step di preriscaldamento (2-3 minuti);
- effettuare il degasaggio aprendo e chiudendo alternativamente i piatti;
- impostare la pressione desiderata e lasciare in pressione per 2-3 minuti;
- procedere con il raffreddamento ed estrazione dello stampo.

Nella Tabella 2 sono riportati i parametri utilizzati.

| | Temperatura | Pressione | Tempo di preriscaldamento | Tempo di pressatura |
|----------------------|-------------|-----------|---------------------------|---------------------|
| PP COPO | 190°C | 100 bar | 3 min | 3 min |
| PP COPO/BN | 190°C | 100 bar | 3 min | 3 min |
| PP COPO/C-20A | 190°C | 100 bar | 3 min | 3 min |
| GRAFYLON | 190°C | 100 bar | 3 min | 3 min |
| ABS V0 | 240°C | 100 bar | 3 min | 3 min |

Tabella 2. Parametri utilizzati per la produzione dei provini prodotti con la pressa.

2.2.3. Produzione del filo – Estrusore Felfil Evo

Per produrre un filamento con cui alimentare il processo FDM che abbia diametro il più costante possibile e liscio è stato utilizzato un piccolo estrusore modello Felfil Evo e Spooler (Figura 35-36). In Figura 37 si può vedere la scheda tecnica dello strumento.



Figura 35 - Estrusore Felfil Evo. [30]

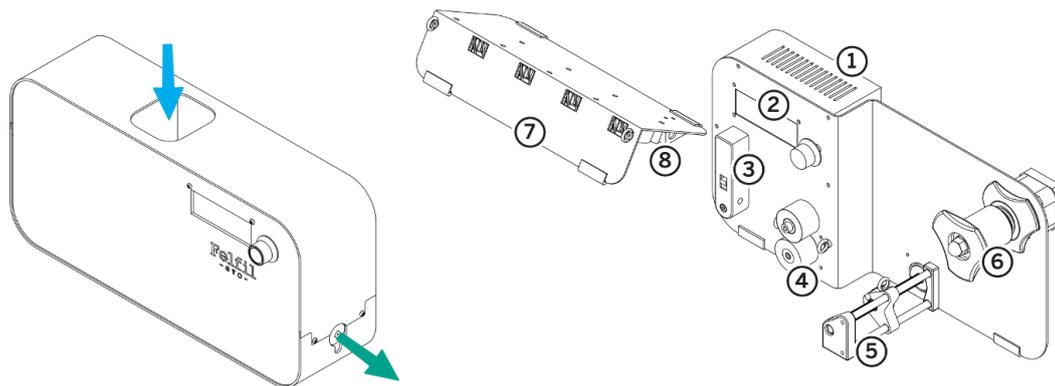


Figura 36. Schema estrusore Felfil Evo (a sinistra) e Felfil spooler (a destra). [30]

| Technical Data | | |
|--------------------------|--------------------------|---|
| Overview | Temperature max. | 250°C (300°C on requests) |
| | Heaters | 3x40W cartridges |
| | Compatible materials | PLA, ABS, HIPS, PETG, PA(6,12), PMMA, HDPE, LDPE, TPU, TPE, PVA |
| Output | RPM Range | 0-9 |
| | Filament diameter range | 0,5 - 3mm |
| | Diameter sensor accuracy | 10 microns |
| | Nozzle extruder | 1,75mm- 2,85 interchangeable |
| Energy | Consumption average | 110 W |
| | Consumption max. | 240 W |
| | Voltage | 110 - 230 V |
| Capacity | Hopper volume | 1 liter |
| | Spool size | Diameter 220 mm (8.6 inches) Width 100 mm (3.9 inches) |
| Size & Weight | Space needed | 100 x 18 x 10 cm |
| | Weight | 9 kg |

Figura 37 - Scheda tecnica dell'Estrusore Felfil Evo. [30]

L'estrusore è un monovite, il materiale viene trasportato sotto forma di pellets, riscaldato e sottoposto a sforzi di compressione plastificandolo. I pellet vengono inseriti nell'apertura in alto (Figura 38 freccia blu) e all'uscita (freccia verde) il filamento viene sottoposto a uno step di raffreddamento, durante il quale viene fatto passare davanti a delle ventole (*fan array* - 7). Dopo di che il filo viene raccolto dallo spooler grazie a 2 rulli controrotanti (*pulling system* - 4). Lo spooler grazie a un sensore laser (*measuring system* - 3) è in grado di monitorare il diametro del filamento. Quando il diametro risulta essere costante e del valore desiderato ($1,75\text{mm} \pm 0,1$) si può far passare il filo nell'anello posizionatore (*distributing system* - 5) per poi raccogliarlo sulla bobina rotante (*spool holder* - 6). La velocità della bobina deve venir impostata manualmente, mentre la velocità con cui il filo viene tirato dallo spooler è automatica e si autoregola in modo da mantenere sempre il diametro costante.

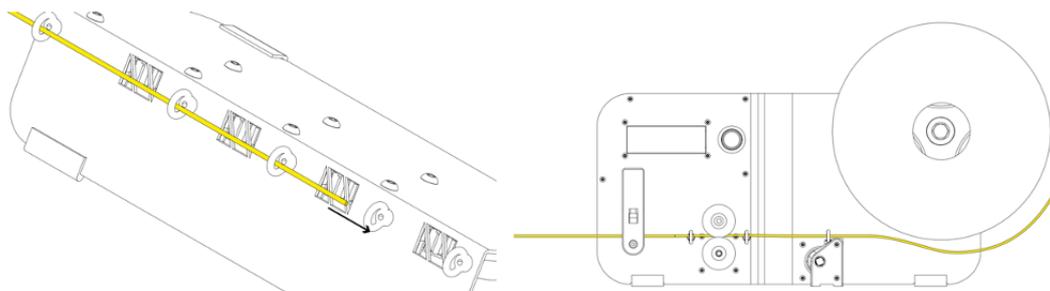


Figura 38 - Schema del percorso del filamento nel sistema di raffreddamento (a sinistra) e nello Spooler (a destra). [30]

I parametri da impostare sull'estrusore sono la temperatura e la velocità di rotazione della vite. I parametri che si possono variare dallo spooler sono invece la ventilazione, la velocità di rotazione della bobina (*spooler speed*) e la velocità dell'anello posizionatore (*trav speed*).

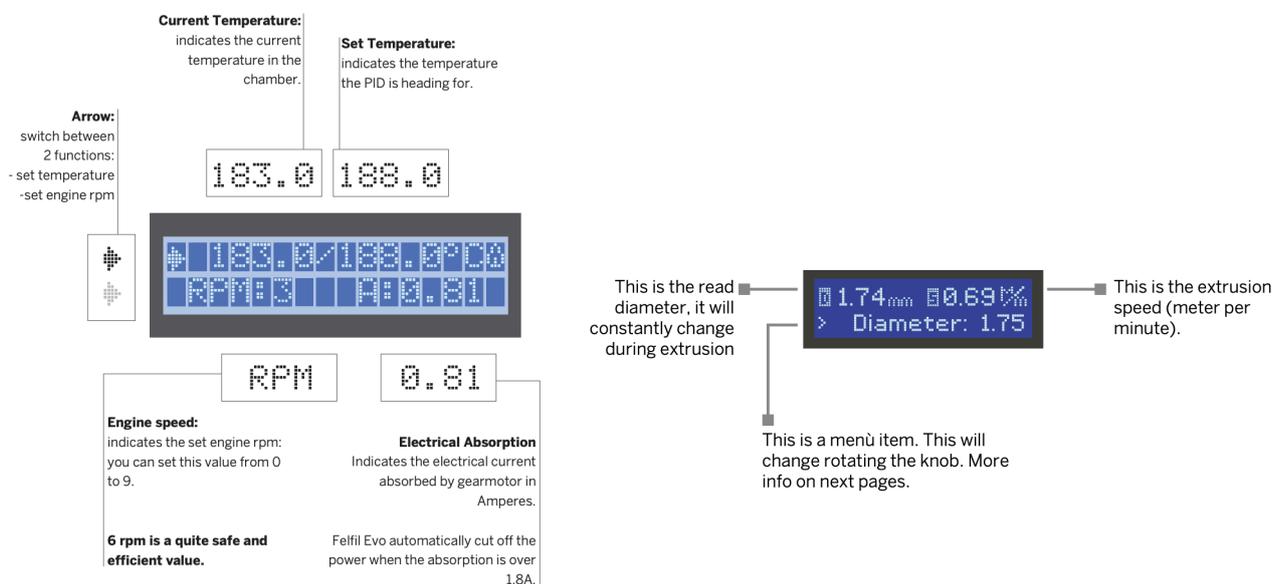


Figura 39 - Schermo estrusore Felfil Evo (a sinistra) e schermo Felfil spooler (a destra). [30]

I parametri utilizzati sono riassunti in Tabella 3.

| | Temperatura | Diametro filo | Velocità vite | Fan | Spooler | Spooler speed | Trav Speed |
|----------------------|-------------|---------------|---------------|-----|---------|---------------|------------|
| PP COPO | 190°C | 1,70 mm | 3 rpm | 180 | Soft | 75 | 25 |
| PP COPO/BN | 190°C | 1,70 mm | 3 rpm | 210 | Soft | 75 | 25 |
| PP COPO/C-20A | 190°C | 1,70 mm | 2 rpm | 170 | Soft | 75 | 25 |

Tabella 3. Parametri utilizzati nella produzione del filo con l'estrusore Felfil Evo.

Il diametro è stato impostato a 1,70 mm invece che a 1,75 mm in quanto si è notato che i filamenti tendono ad avere diametro leggermente superiore rispetto a quello impostato.

2.2.4. Stampante 3D – Roboze One & software Simplify 3D

La stampante utilizzata è il modello ONE della ROBOZE (Figura 40). Si tratta di una stampante semichiusa in quanto è possibile rimuovere un “coperchio” per movimentare manualmente l’ugello di estrusione ed inserire il filo al suo interno. Il piatto di stampa ha dimensioni pari a 28 cm x 34 cm, può essere riscaldato fino a 100°C ed essendo ancorato al supporto fisso magneticamente, può essere facilmente rimosso, ad esempio per facilitare l’estrazione del pezzo stampato. L’ugello è capace di raggiungere temperature fino a 300°C e può avere diametro pari a 0,4 mm oppure 0,6 mm. In questo lavoro in particolare è sempre stato utilizzato un ugello in acciaio di 0,6 mm.

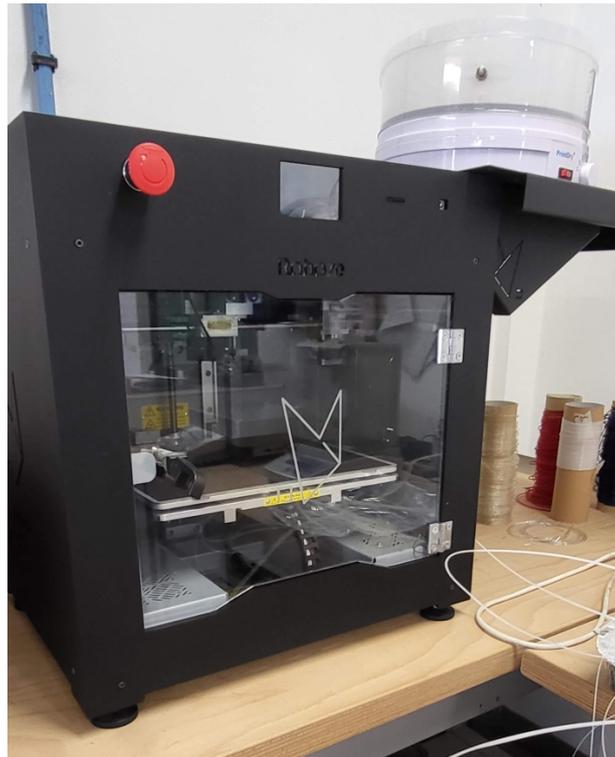


Figura 40 - Stampante Roboze One. [31]

Sulla parte frontale della stampante è presente il pannello di controllo da cui si possono effettuare le seguenti operazioni:

- **Movimentazione:** permette di regolare la posizione dell’estrusore (piano x-y) e quella del piatto di stampa (asse z). Inoltre, è possibile effettuare l’*homing* degli assi, ovvero il loro azzeramento e un altro comando permette la movimentazione manuale.
- **Temperature:** permette di regolare sia la temperatura dell’ugello che quella del letto di stampa.
- **Estrusione:** permette di azionare il meccanismo che tira il filo dalla bobina nell’ugello. Inoltre, è anche possibile azionare il funzionamento inverso, il quale consente di rimuovere facilmente il filamento dopo la stampa.
- **Livellamento:** permette di regolare manualmente l’altezza del piatto di stampa. Questa operazione viene effettuata dopo il preriscaldamento della piattaforma tramite l’utilizzo di una lima metallica. La lima viene fatta passare manualmente tra il piatto di stampa e l’ugello

in corrispondenza dei quattro vertici della piattaforma e tramite quattro viti poste nella parte inferiore è possibile regolare l'altezza della piattaforma.

- **Ventole:** permette di regolare il flusso di aria delle ventole vicine all'ugello.



Figura 41 - Pannello di controllo della stampante Roboze One. [31]

Inoltre, sempre tramite il pannello di controllo è possibile avviare la stampa caricando il file dell'oggetto su una scheda SD inseribile nella macchina. Il software utilizzato è *Simplify 3D*, con cui è possibile apportare modifiche al processo di stampa dopo aver importato l'oggetto che si vuole stampare.

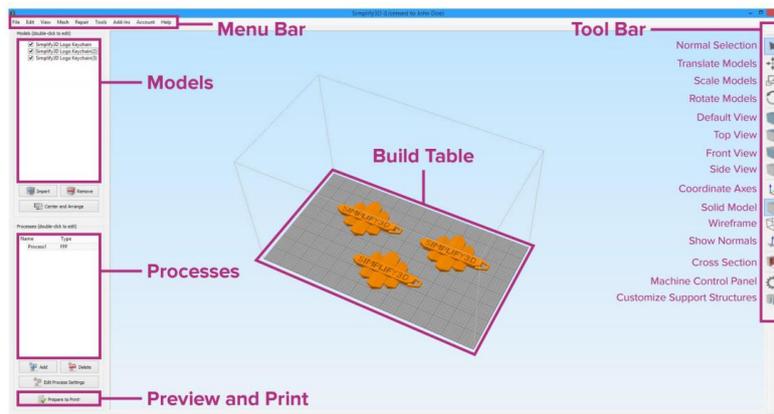


Figura 42 - Schermata principale del software Simplify 3D. [31]

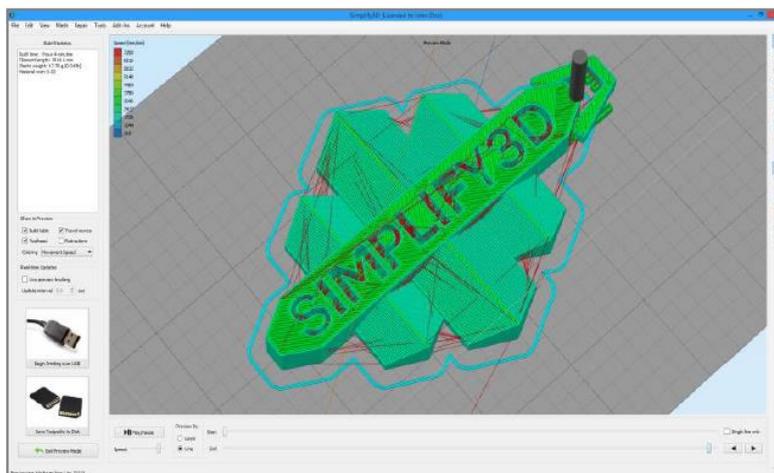


Figura 43 - Anteprima di stampa del software Simplify 3D. [31]

La schermata del software è divisa in diverse sezioni (Figura 42). Dalla sezione *Models* è possibile inserire i modelli CAD degli oggetti da stampare, che, per questo lavoro sperimentale, sono stati disegnati tramite l'ausilio del software SOLIDWORKS. Dal *Build Table* è possibile vedere la posizione dell'oggetto sulla piattaforma di stampa e con la *Tool Bar* si possono effettuare diverse operazioni sull'oggetto. Dal riquadro *Processes* è possibile modificare il processo di stampa e da quello *Preview and Print* si può accedere alla schermata contenente l'anteprima di stampa (Figura 43) che può essere animata, mostrando strato per strato come verrà costruito l'oggetto, e inoltre informazioni sul progetto di stampa come tempo di costruzione, lunghezza del filamento necessario, peso dell'oggetto, costo del materiale.

Per impostare tutti i parametri di stampa è necessario aprire il pannello di creazione del processo (Figura 44). Da qui è possibile modificare una quantità molto elevata di parametri, ma nella realtà, durante questo lavoro di tesi, abbiamo agito solo su una parte di questi. Le sezioni in cui è diviso il pannello sono:

- **Extruder:** contiene i parametri riguardanti l'estrusore e le modalità di estrusione e per evitare sbavature (*oozing*) durante la movimentazione dell'ugello a fine di ogni strato.
- **Layer:** contiene i parametri relativi allo spessore dei layer, al numero di strati con riempimento 100% alla base e alla cima dell'oggetto e alla presenza di perimetri esterni.
- **Additions:** contiene parametri relativi alle strutture esterne all'oggetto da stampare, come il raft
- **Infill:** permette di definire la percentuale di riempimento e altri parametri, come il pattern di riempimento e il livello di sovrapposizione del layer sulle pareti.
- **Support:** parametri di regolazione delle strutture di supporto di stampa.
- **Temperature e Cooling:** permette di scegliere le temperature dell'ugello e del letto di stampa, l'intensità delle ventole e per quali layer azionare le ventole.
- **G-Code e Scripts:** istruzioni specifiche per il funzionamento della stampante.
- **Speeds:** permette di scegliere le velocità di stampa, con riguardo alle pareti, alle strutture di supporto e al primo strato.
- **Other e Advanced:** contengono parametri avanzati sulla tipologia di filamento o da considerare nel caso in cui si vogliono stampare più pezzi contemporaneamente o un pezzo con più di un processo.

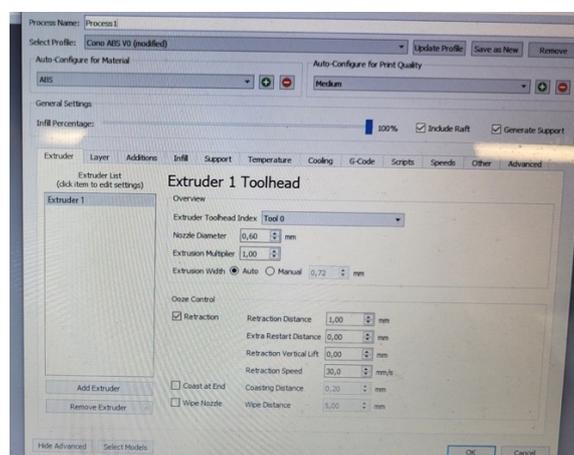


Figura 44 - Riquadro per inserimento parametri di stampa.

I parametri utilizzati verranno descritti nel dettaglio nel capitolo 3 paragrafo 3.1.4.

2.3. Strumenti utilizzati per la caratterizzazione dei materiali

In questo paragrafo verranno descritte le tecniche e gli strumenti utilizzati per la caratterizzazione reologica, di conducibilità termica e di resistenza al fuoco dei compositi a base di PP e dei materiali commerciali.

2.3.1. Caratterizzazione reologica – Reometro a piatti piani paralleli

Per le prove reologiche si è utilizzato un reometro a piatti piani paralleli Ares, commercializzato da TA Instruments (Figura 45). Il piatto inferiore è connesso ad un motore, che lo mette in rotazione, imponendo la deformazione al materiale polimerico in analisi, e quello superiore ad un trasduttore di forza, il quale consente di misurare lo sforzo causato dalla deformazione del polimero. Lo strumento, infatti, funziona in controllo di deformazione. I piatti sono posti all'interno di una camera dalle pareti in materiale refrattario in grado di mantenere una temperatura costante e un'atmosfera controllata (azoto o aria). All'interno della camera il provino viene riscaldato attraverso delle resistenze e la temperatura alla quale il provino viene sottoposto durante la prova è quella di lavorazione.

I campioni sono stati ottenuti per stampaggio a compressione tramite l'utilizzo della pressa descritta nel capitolo 2.2.2., e hanno forma cilindrica, con diametro di 25 mm e spessore 1 mm.



Figura 45. Reometro Ares della TA Instruments.

Sono state effettuate due diverse tipologie di prove. La prima è la prova di *strain sweep* che si esegue a temperatura e frequenza fissate. Questa prova serve a trovare il campo di viscoelasticità lineare, e

in particolare il valore di deformazione (in percentuale) da applicare nella seconda prova la prova di *frequency sweep*. Quest'ultima viene effettuata a deformazione e temperatura costanti e a frequenza crescente o decrescente. Le curve che si ottengono riportano la viscosità e i moduli G' e G'' in funzione del *shear rate* (velocità di deformazione).

Nelle seguenti tabelle sono riportati i parametri utilizzati per i diversi materiali. Tutte le prove sono state svolte in azoto.

| <i>Strain Sweep</i> | Temperatura | Frequenza | Range deformazione |
|------------------------|-------------|--------------|--------------------|
| | 260°C | 10 rad/s | 0,07-300 % |
| <i>Frequency Sweep</i> | Temperatura | Deformazione | Range deformazione |
| PP COPO | 260°C | 20 % | 100-0,1 rad/s |
| PP COPO/BN | 260°C | 1 % | 100-0,1 rad/s |
| PP COPO/C-20A | 260°C | 1 % | 100-0,1 rad/s |

Tabella 4. Parametri utilizzati per le prove di *Strain Sweep* e *Frequency Sweep*.

2.3.2. Caratterizzazione morfologica – SEM

Per effettuare una caratterizzazione morfologica e per osservare la distribuzione e la dispersione delle cariche nei materiali da noi sviluppati, è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione (SEM) EVO 15 (Figura 46), prodotto da Zeiss. Questo strumento utilizza un fascio di elettroni emessi da un filamento di tungsteno ed indirizzati sul campione per ottenere informazioni morfologiche e composizionali. Il fascio elettronico attraversa delle lenti elettromagnetiche e delle bobine di deflessione e dopodiché impatta sul campione. Dall'interazione tra il fascio e la superficie del materiale si possono ricevere diverse informazioni a seconda del segnale che si va a rilevare. Questi segnali, rilevati da appositi detector, possono derivare da:

- **Elettroni secondari:** vengono generati da urti anelastici tra il fascio di elettroni e gli elettroni del campione analizzato; le informazioni sul campione che si ottengono sono prettamente relative alla topografia della superficie.
- **Elettroni retro-diffusi (*backscattered*):** nascono a seguito di un'interazione elastica tra gli elettroni del fascio e i nuclei degli atomi costituenti il campione e l'informazione che si ricava è di tipo composizionale. In particolare, il numero di elettroni retro-diffusi che colpisce il detector è proporzionale al numero atomico Z degli atomi. Quindi le zone più scure corrispondono ad elementi più leggeri (peso atomico più basso), quelle più chiare ad elementi a peso atomico maggiore (che restituiscono più segnale).
- **Raggi X:** presentano un'energia caratteristica e permettono di identificare gli elementi che costituiscono il campione, sia da un punto di vista qualitativo che semi-quantitativo. Questo tipo di analisi prende il nome di *Energy dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS).

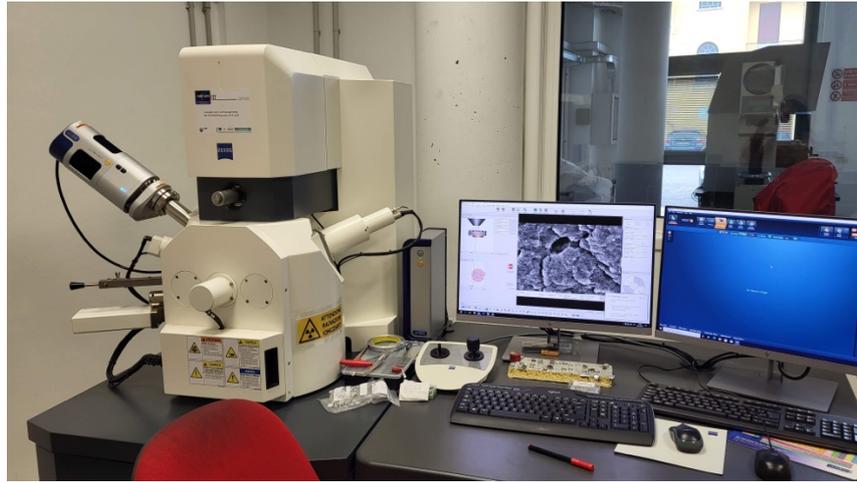


Figura 46. SEM EVO 15 prodotto da Zeiss.

Per questo lavoro si è deciso di andare ad osservare al SEM i filamenti di PP COPO/BN e PP COPO/C-20A estrusi con l'estrusore Felfil Evo. In particolare, i filamenti sono stati posizionati sul porta-campioni sia in direzione verticale, per poter osservare la sezione del filo e quindi la dispersione e distribuzione delle cariche all'interno del filamento, sia in posizione orizzontale per osservare la morfologia esterna del filo, le sue dimensioni e la sua rugosità.

Tutti i campioni hanno subito rottura fragile dopo immersione in azoto liquido, questo per evitare deformazioni plastiche che andrebbero ad alterare la reale morfologia del campione. I campioni sono poi stati ancorati su dei supporti grazie a un biadesivo in carbonio e a uno scotch di alluminio. Essendo tutti i provini a base di polimeri e quindi isolanti, hanno subito una metallizzazione, ovvero la loro superficie è stata ricoperta da uno strato di oro. Questo serve a rendere il campione conduttivo al fine di evitare la formazione di cariche elettrostatiche sulla superficie che possono disturbare la ricezione del segnale.



Figura 47. Fili su porta-campioni per analisi al SEM.

2.3.3. Prove di infiammabilità UL-94

Per studiare il comportamento dei materiali alla fiamma, una delle analisi svolte è stata il test UL94. In particolare, sono state svolte entrambe le prove di *vertical burning* e *horizontal burning*. La prima è stata effettuata seguendo la norma ASTM D 3801 [32] che prevede di porre il campione (di dimensioni standardizzate pari a 125x13x3 mm) in posizione verticale mediante l'utilizzo di un apposito morsetto. Al di sotto del provino si deve posizionare del cotone idrofilo. Il provino viene poi posto a contatto con una fiamma di circa 2 cm per 10 secondi all'estremità inferiore libera. Terminato questo primo contatto si osserva il comportamento del campione: spegnimento immediato, gocciolamento ecc. Appena il campione si spegne si applica nuovamente la fiamma per 10 secondi. Dopo ogni rimozione della fiamma è necessario misurare il *tempo di post-combustione* (t_1 e/o t_2). Sulla base dei tempi misurati e sulla presenza o meno di gocciolamento si attribuisce al materiale la classe V0, V1, V2 o NC (non classificato).

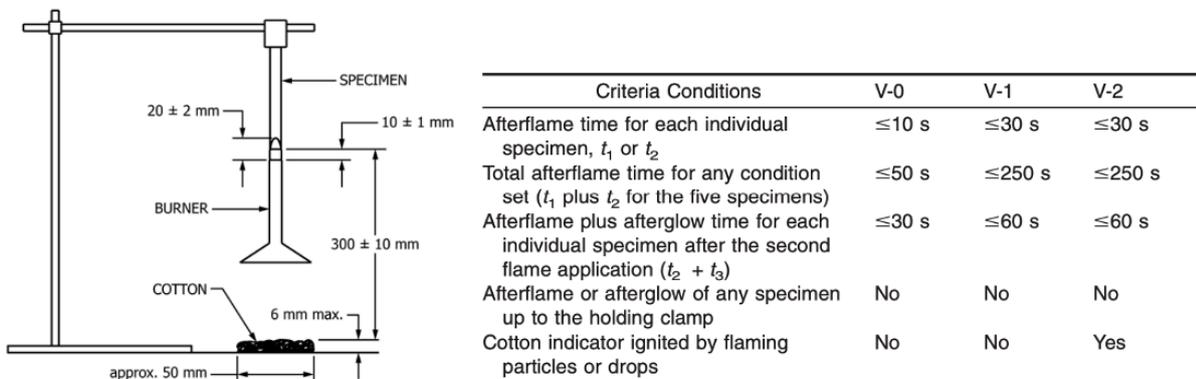


Figura 48. A sx: schematizzazione del test. A dx: criteri di classificazione per la prova UL-94 vertical burning. [32]



Figura 49. A sx: apparato sperimentale. A dx: provini per il test UL94.

La prova *horizontal burning* invece è stata effettuata seguendo la norma ASTM D635 [33]. Questa è una prova molto meno severa rispetto a quella verticale e presenta solo due tipi di classificazione, passato o non passato, ed è utilizzata principalmente per calcolare la velocità di propagazione della fiamma. In questo caso il provino (di uguali dimensioni a quelli usati nella prova verticale) viene

posizionato orizzontalmente con una rotazione di 45° sul suo asse rispetto al piano orizzontale. Su di esso devono anche venir disegnati 2 segni distanti 2,5 cm dalle 2 estremità (tra i due segni rimane una distanza di 7,5 cm). La fiamma (di circa 2 cm) viene applicata all'estremo libero con un'angolazione di 45° e per una durata di 30 secondi. Quando la fiamma raggiunge il primo segno si fa partire il timer e ciò che si va misurare è il tempo che la fiamma impiega a raggiungere il secondo segno. Secondo la norma il materiale viene classificato UL94 HB se rispetta una delle seguenti condizioni:

| Condizione | Velocità di propagazione della fiamma tra i 2 segni |
|--|---|
| La combustione si arresta prima del segno dei 100 mm | / |
| Provino con spessore tra 3 e 13 mm | ≤ 40 mm/min |
| Provino con spessore < 3mm | ≤ 75 mm/min |

Tabella 5. Criteri di classificazione per la prova UL-94 horizontal burning.

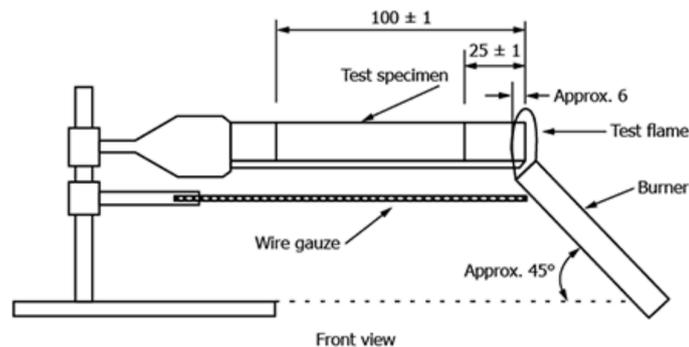


Figura 50. Schematizzazione del test UL94 orizzontale. [33]

2.3.4. Prove al cono calorimetrico

Un altro strumento usato per studiare il comportamento al fuoco dei diversi materiali è il cono calorimetrico (ISO 5660 [34]). In questo caso il campione, posizionato sotto un elemento riscaldante a forma di tronco di cono che lo irraggia in maniera uniforme, viene forzato a bruciare. Il cono è collegato ad una cappa di aspirazione che raccoglie tutti i fumi di combustione e calcola la percentuale di ossigeno in essi; un sensore laser invece calcola l'opacità dei fumi. Da questa analisi si ottiene la curva di *heat release rate* (HRR) in funzione del tempo (secondi), da cui si possono ricavare diverse informazioni come il *time to ignition* (TTI), il *total heat release* (THR), il picco di HRR (pHRR) e il tempo di *flame out*.

Lo strumento è prodotto da Fire Testing Technology (FTT). I campioni di dimensione 50x50x3 mm si trovano a una distanza di 25 mm dalla fonte radiante e si è utilizzato un flusso di calore pari a 35 kW/m², che corrisponde a una temperatura di 663 °C.



Figura 51. Cono calorimetrico.

2.3.5. Prove di conducibilità termica – Hot Disk

Per effettuare le misure di conducibilità termica si è utilizzato l'Hot Disk TPS 2500 S (Figura 52A) (ISO 22007-2 [35]). L'analisi è non distruttiva e può essere fatta su qualunque materiale e permette di ottenere contemporaneamente conducibilità termica, diffusività termica e calore specifico del materiale. In particolare, permette di ottenere valori di conducibilità termica compresi tra 0,005 e 1800 W/mK, in un range di temperatura compresa fra -35 e 200°C. [36] Per un'analisi sono necessari due campioni di forma qualsiasi, ma aventi la superficie più liscia possibile. Questo perché tra i due campioni viene posto il sensore ed è necessario che ci sia buon contatto tra le superfici dei provini e il sensore stesso. L'aria presente dentro eventuali rugosità o difetti superficiali andrebbe infatti ad alterare le misure. Nel nostro caso sono stati utilizzati dei campioni quadrati alcuni di dimensioni 50x50x3 mm e altri di 30x30x3 mm. Il sensore utilizzato in tutte le prove è il 5465 in Kapton, costituito da un circuito a doppia spirale in nickel, con raggio di 3,2 mm (Figura 52C).

I due campioni con il sensore vengono bloccati tra due lastre metalliche (Figura 52E) e dopodiché tutto l'apparato viene inserito all'interno del *chiller* (Figura 52B) in un apposito contenitore. In tutte le prove la temperatura del *chiller* è stata mantenuta a 23°C. Prima di avviare la misura è necessario lasciare 20-30 min il campione nella vasca per assicurare una temperatura omogenea di tutti i componenti.

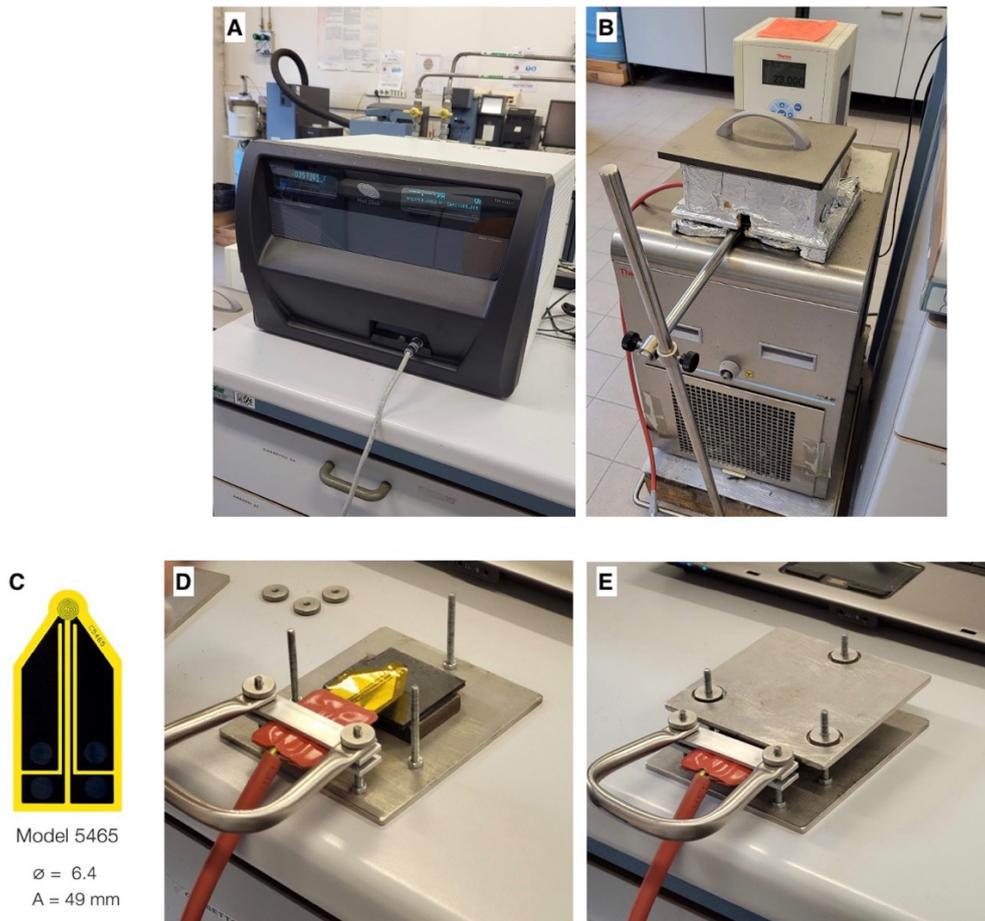


Figura 52. (A) l'Hot Disk TPS 2500 S; (B) Chiller; (C) Sensore 5465 in Kapton; (D, E) Disposizione dei provini e del sensore tra due piastre metalliche.

Per quanto riguarda il metodo di prova, per tutte le misurazioni è stato scelto il metodo *bulk-isotropic*, impostando come parametri di input quelli illustrati in Tabella 6:

| Parametri | Valori |
|---------------------------|-------------|
| <i>Heating Power</i> | 10 mW |
| <i>Tempo di misura</i> | 20 s |
| <i>Profondità analisi</i> | 3 mm |
| <i>Temperatura</i> | 23 °C |
| <i>Sensore</i> | Kapton 5465 |

Tabella 6. Parametri delle analisi all'hot disk.

2.3.6. Analisi Light Flash

L'analisi Light Flash serve a misurare la diffusività termica (m^2/s) di un materiale. Lo strumento utilizza un impulso di energia che riscalda un lato del campione e con un detector rileva l'aumento di temperatura che si verifica sul lato opposto sul campione in funzione del tempo. Più è alta la

diffusività termica del materiale, più velocemente l'energia attraversa il campione. A seconda che si voglia misurare il trasporto di calore nella direzione perpendicolare o parallela alla superficie, si possono utilizzare due diversi portacampioni (Figura 54) con due diverse modalità di analisi, chiamate rispettivamente *cross-plane* e *in-plane*.

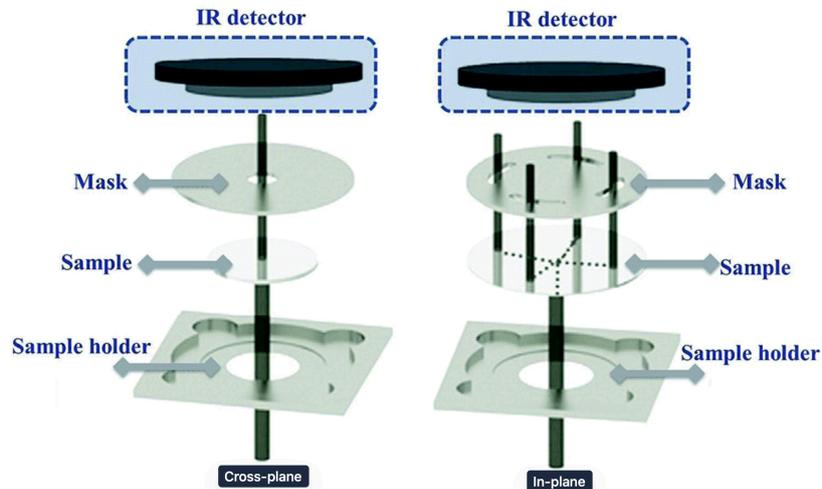


Figura 53. Schematizzazione delle due modalità di analisi *Cross-plane* e *In-plane*. [37]



Figura 54. Porta campioni per analisi *cross-plane* (a sx) e *in-plane* (a dx).

Per il calcolo della diffusività termica viene utilizzata la seguente formula:

$$\alpha = 0,1388 \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}}$$

dove α è la diffusività termica in cm^2/s , d è lo spessore del campione in cm e t è il tempo per raggiungere la metà del massimo espresso in s . Dalla diffusività termica si può poi ricavare la conducibilità termica K del materiale, conoscendo la sua densità ρ (kg/m^3) e il calore specifico ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$) con la seguente formula:

$$K = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$$

Lo strumento utilizzato per le misure è il LFA 467 *HyperFlash* della NETZSCH (Figura 55). In Figura 56 è riportata la scheda tecnica.

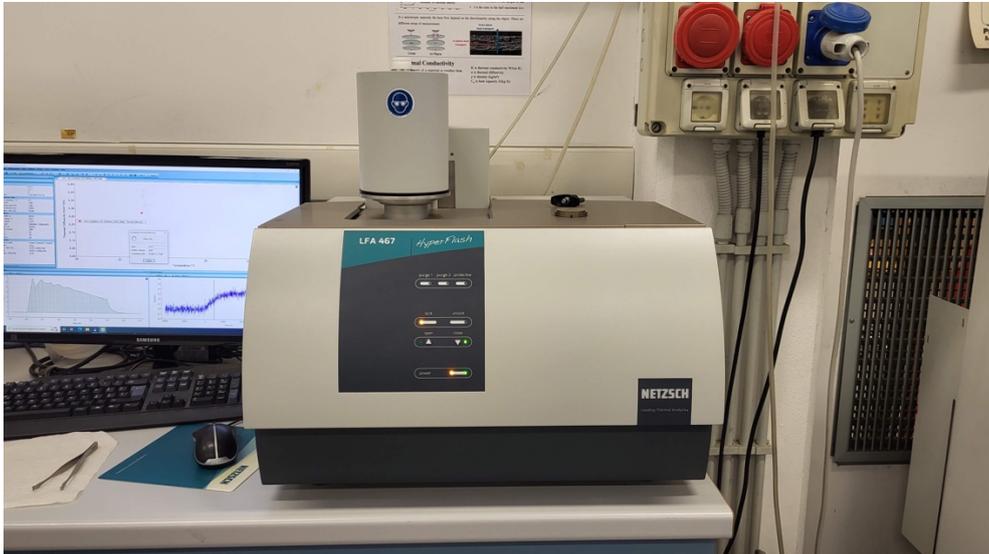


Figura 55. LFA 467 *HyperFlash* della NETZSCH.

| LFA 467 <i>HyperFlash</i> [®] | |
|--|---|
| Temperature range | -100°C ... 500°C room temperature version available |
| Heating rate (max.) | 50 K/min |
| Furnace cooling device | External chiller (RT... 500°C), Optional: ▪ Liquid nitrogen cooling (-100 ... 500°C) ▪ Pressurized air (0°C ... 500°C) |
| Thermal diffusivity | 0.01 mm ² /s ... 2000 mm ² /s |
| Thermal conductivity | 0.1 W/(m·K) ... 4000 W/(m·K) |
| Accuracy | ▪ Thermal diffusivity ¹ : ± 3% ▪ Specific heat ² : ± 5% |
| Repeatability | ▪ Thermal diffusivity ¹ : ± 2% ▪ Specific heat capacity ² : ± 3% |
| Xenon flash lamp | ▪ Pulse energy ³ : up to 10 Joules/pulse (variable), software-controlled ▪ Pulse width ⁴ : 10 to 1500 μs |
| ZoomOptics | Patented (EP2693205, DE102012106955); optimized field of view (optional, requires no mask) |
| Pulse mapping | Patented pulse mapping (US7038209, DE10242741), for finite pulse correction and improved c_p determination |
| IR detectors | ▪ InSb: RT ... 500°C ▪ MCT: -100°C ... 500°C ▪ Detector refill device (option) |
| Atmosphere | Inert, oxidizing, static and dynamic |
| Vacuum | < 150 mbar |
| Data acquisition | 2 MHz ▪ Min. measurement time (10 half times) down to 1 ms → for highly conducting and/or thin samples (e.g., Al, Cu plates, thin films, etc.) ▪ Max. measurement time up to 120 s → for low-conducting and/or thick samples (e.g., polymers, refractories, etc.) |
| Gas control | Frits or optional MFC; measurements under reduced pressure possible |
| Sample holders | ▪ For round and square samples ▪ For liquids, pastes, resins, powders, fibers, laminates, anisotropic samples ▪ For tests under mechanical pressure |
| Integrated automatic sample changer | 4 insets for up to 4 samples each: ▪ 4x \varnothing_{max} 25.4 mm ▪ 16x up to \varnothing_{max} 12.7 mm ▪ 16x up to \square_{max} 10 mm |

Figura 56. Scheda tecnica del LFA 467 *HyperFlash*.

Per le analisi si sono utilizzati provini stampati a compressione o in 3D di diametro 25 mm e spessore 1 mm. Inoltre, è necessario che i campioni siano completamente opachi, per questo motivo ai provini di PP COPO/BN è stato applicato un coating di grafite (Figura 57).

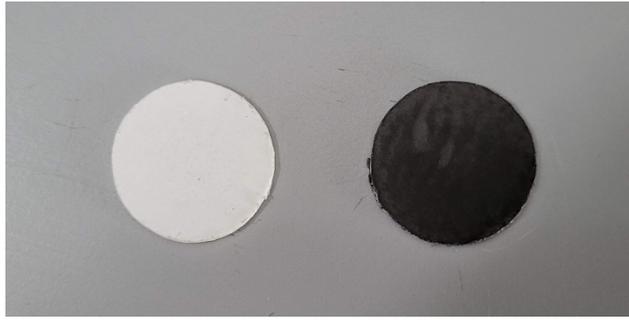


Figura 57. Provini di PP COPO/BN per l'analisi al Light Flash: non grafitizzato (a sinistra) e grafitizzato (a destra).

I parametri utilizzati per tutte le analisi *cross* e *in-plane* sono riassunti nella seguente tabella:

| | | | | |
|---------------------------|------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| <i>Cross-plane</i> | Voltaggio | Pulse Width | Temperatura | Numero di shots |
| | 230 V | 300 μ s | 23 °C | 5 |
| <i>In-plane</i> | Voltaggio | Pulse Width | Temperatura | Numero di shots |
| | 270 V | 500 μ s | 23 °C | 5 |

Tabella 7. Parametri utilizzati nelle analisi Light Flash.

3. Risultati e Discussione

In questo capitolo verranno descritti e discussi i risultati delle lavorazioni e delle analisi svolte durante questo lavoro di tesi. In particolare, una prima parte sarà dedicata al compounding e alla lavorazione dei compositi a base di PP COPO, partendo dall'estrusione per poi arrivare allo stampaggio 3D dei provini. Successivamente verranno riportati e descritti nel dettaglio i risultati relativi ai campioni caricati con cloisite e BN e delle relative prove di resistenza al fuoco e di conducibilità termica.

3.1. *Compounding e ottimizzazione dei parametri di processo*

In questo paragrafo verranno descritti tutti i passaggi di compounding e ottimizzazione dei materiali, che comprendono l'estrusione, lo stampaggio a compressione dei provini, le analisi reologiche, l'estrusione dei filamenti per la stampante 3D ed infine lo stampaggio dei provini in 3D.

3.1.1. *Estrusione e stampaggio provini a compressione*

Il compounding dei materiali è stato fatto con l'estrusore bivate descritto nel capitolo 2 paragrafo 2.2.1. Per la preparazione delle due formulazioni si è deciso di utilizzare delle quantità tipiche della specifica carica. In particolare, si sono utilizzati in media un 12% di BN e un 5% di C-20A. I due compound risultano quindi essere:

- PP COPO + 12% BN
- PP COPO + 5% C-20A + 3% PP-g-MA

In entrambe le estrusioni il PP COPO sotto forma di pellets è stato introdotto all'inizio del cilindro dell'estrusore, mentre le cariche (BN o C-20A) sono state introdotte con un apposito dosatore, posto a 1/3 della lunghezza del cilindro. In entrambi i casi, il materiale estruso è stato subito raffreddato con un passaggio in acqua e successivamente pellettizzato (Figura 58) con l'aiuto di una taglierina. Sono stati raccolti circa 500 g di entrambi i materiali.

PP COPO/BN

La temperatura del cilindro dell'estrusore è stata impostata a 210°C in ogni tratto e la velocità delle viti è stata impostata a 350 rpm. Inizialmente si era impostata la temperatura a 190°C, ma l'estruso risultava molto ruvido e irregolare superficialmente. Alzando invece la temperatura a 210°C la qualità dell'estruso è aumentata notevolmente. Gli unici problemi che sono stati riscontrati durante l'estrusione sono legati alla portata (g/h) della carica BN, in quanto è risultato difficile mantenerla costante durante tutto il processo. Il motivo non è chiaro, però è probabilmente legato a fattori ambientali come variazioni di umidità e temperatura. È quindi stata effettuata una prova doppia in muffola di 10 minuti a 700°C per verificare l'effettiva quantità di carica presente nel materiale. Il residuo di carica che è stato ottenuto corrisponde a circa un 12% di carica.



Figura 58. A sx: composito polimero all'uscita dell'estrusore; a dx: pellettizzazione del materiale estruso.

PP COPO/C-20A

Il compatibilizzante PP-g-MA è stato aggiunto direttamente ai pellet di PP COPO, mentre per la Cloisite-20A si è utilizzato il dosatore delle cariche. In questo caso la temperatura del cilindro è stata impostata a 190°C, mentre la velocità delle viti a 200 rpm.

Si è poi provveduto a pellettizzare con la taglierina anche i filamenti commerciali Grafylon®3D e ABS V0, per poi passare allo stampaggio a compressione dei provini. Con la pressa descritta nel capitolo 2.2.2. sono stati stampati i seguenti provini:

- Provini reologia:
 - PP COPO
 - PP COPO/BN
 - PP COPO/C-20A



Figura 59. Campioni per prove reologiche.

- Provini hot disk:
 - PP COPO
 - PP COPO/BN
 - Grafylon®3d



Figura 60. Provini per analisi all'hot disk.

- Provini light flash:
 - PP COPO/BN
 - Grafylon®3d



Figura 61. Provini per analisi al light flash.

- Provini cono calorimetrico e UL94:
 - PP COPO
 - PP COPO/C-20A
 - ABS V0

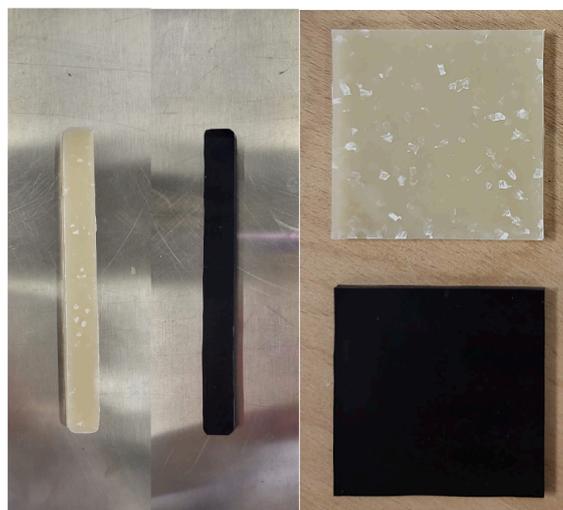


Figura 62. Provini per cono calorimetrico (a dx) e test UL94 (a sx).

3.1.2. Reologia

Come già accennato nel capitolo 1.1, per dedurre la processabilità di un materiale, e nel nostro caso particolare la sua stampabilità in 3D, è fondamentale conoscere il suo comportamento reologico. In particolare, il materiale dovrebbe avere un comportamento non-newtoniano con elevata viscosità a bassi *shear rate* e accentuato *shear thinning* a elevati *shear rate*. Queste proprietà permetterebbero infatti al materiale di avere sufficiente bassa viscosità durante il passaggio del materiale nell'ugello, in modo da permettere la facile deposizione del materiale nella forma e pattern desiderati, ma allo stesso tempo avere sufficiente viscosità quando lo stesso esce dall'ugello e si deposita sul piatto di stampa dovendo mantenere la forma senza colare o deformarsi.

Tutte le prove sono state effettuate con il reometro descritto nel capitolo 2.3.1. e per ogni materiale sono state svolte una prova preliminare di *strain sweep* e una seconda prova di *frequency sweep*, da cui si ottengono le curve che mettono in relazione la viscosità con la velocità di deformazione. Dal grafico in Figura 63 si può osservare come effettivamente l'aggiunta di entrambe le cariche porti a un aumento del comportamento non-newtoniano del materiale. In entrambi i casi, infatti, rispetto al puro PP COPO (curva verde), si ha un notevole incremento di viscosità a bassi *shear rate* (*yield stress*). Deduciamo quindi che entrambi i compositi presentano migliore stampabilità 3D rispetto al PP COPO di partenza.

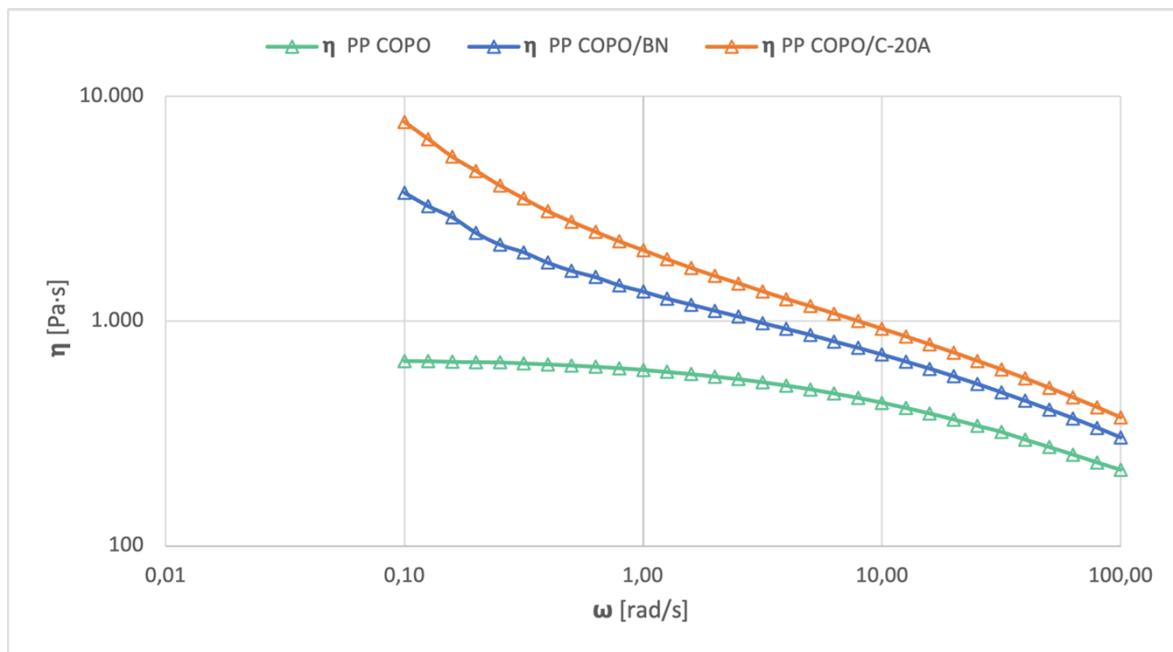


Figura 63. Confronto viscosità dei compositi PP COPO/BN e PPCOPO/C-20A con PP COPO puro.

I dati raccolti con l'analisi di *frequency sweep* sono poi stati fittati usando un modello modificato di Carreau [38], adatto per materiali che presentano un comportamento non newtoniano. Questo modello è rappresentato dalla seguente equazione:

$$\eta(\omega) = \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^2]^{\frac{n-1}{2}} + \frac{\sigma_0}{\omega}$$

dove η_0 è la viscosità a *zero-shear*, λ è il tempo di rilassamento, n è un parametro legato alla pendenza della curva della viscosità nella zona di *shear thinning* e σ_0 è lo *yield stress*.

I valori di η_0 , per i campioni PP COPO/BN e PP COPO/C-20A, sono stati ottenuti considerando solo valori di *shear rate* maggiori di 10, mentre per quello in PP COPO si è potuta considerare tutta la curva. I valori di *yield stress* invece, sono tutti stati ottenuti considerando solo valori di *shear rate* inferiori a 1.

| Campione | η_0 [Pa] | σ_0 [Pa] |
|---------------|---------------|-----------------|
| PP COPO | 686 | 2,5 |
| PP COPO/BN | 852 | 252 |
| PP COPO/C-20A | 1110 | 606 |

Tabella 8. Valori di viscosità a *zero-shear* e *yield stress*.

3.1.3. Filatura

Per un corretto funzionamento della stampante 3D è fondamentale l'utilizzo di un filo di sezione e diametro costante, nel nostro caso di 1,75 mm, e il più liscio possibile. Per fare ciò è stato utilizzato l'estrusore Felfil Evo descritto nel capitolo 2.2.3. Non conoscendo i parametri migliori, si è proceduto attraverso una serie di prove, andando a variare parametri quali: velocità della vite, percentuale di funzionamento delle ventole di raffreddamento e posizione delle ventole più o meno vicine all'estrusore. La velocità con cui viene tirato il filo dallo *Spooler* è invece automatica, questo infatti fa variare la velocità in base al valore del diametro registrato dal sensore laser.

I materiali estrusi sono stati: PP COPO, PP COPO/BN e PP COPO/C-20A (Figura 64). Per tutti e tre i materiali, i passaggi di ottimizzazione del processo e i parametri alla fine utilizzati sono risultati essere molto simili. In particolare, i passaggi possono essere riassunti nei seguenti punti:

- prima di tutto abbiamo scelto la temperatura di estrusione. Questa in generale è uguale o simile a quella già utilizzata nell'estrusore bivate Thermo Fisher;
- in seguito, abbiamo modificato la velocità della vite fino ad avere un buon controllo sul diametro del filo. Una velocità troppo elevata porta infatti ad avere una quantità eccessiva di materiale in uscita e non permette alcun controllo sul diametro del filo e sul suo aspetto;
- una volta ottenuto un filamento di diametro $1,75 \pm 0,1$ mm il più costante possibile, abbiamo iniziato ad agire sulla potenza delle ventole di raffreddamento e sulla loro posizione. Queste, infatti, vanno a influenzare la forma della sezione del filo, che noi vogliamo idealmente essere perfettamente circolare. Questo è stato il passaggio più critico in quanto tutti i filamenti tendevano ad assumere una sezione ellittica. In generale abbiamo notato essere migliore posizionare le ventole vicine alla testa dell'estrusore.

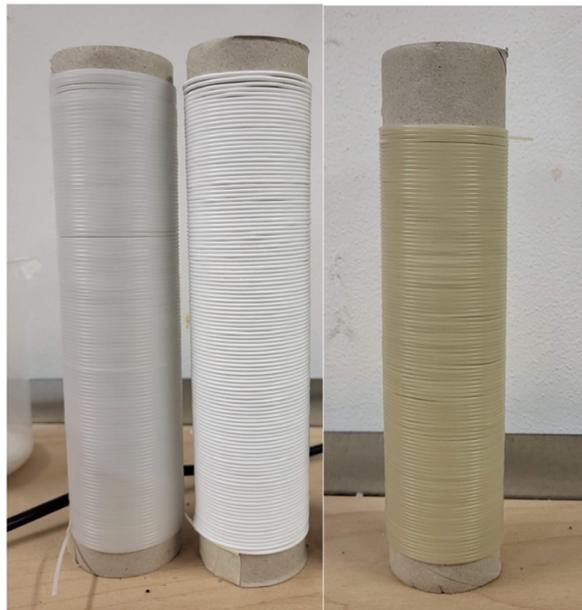


Figura 64. Filamenti estrusi con estrusore Felfil Evo. A partire da sinistra: PP COPO12, PP COPO12+BN, PP COPO12+C-20A+PP-g-MA.

Tutti i parametri utilizzati sono già stati riportati in Tabella 3 del paragrafo 2.2.3.

3.1.4. Caratterizzazione filo – Analisi SEM

La caratterizzazione dei filamenti prodotti per la stampa 3D è stata svolta al microscopio elettronico a scansione, col quale si sono andate ad osservare le sezioni e le superfici dei filamenti in PP COPO/BN e PP COPO/C-20A.

PP COPO/BN

In Figura 65 si può osservare la sezione del filamento caricato con BN ottenuta con frattura fragile, la quale presenta diametro medio pari a 1,67 mm. La sezione non è perfettamente circolare, però le dimensioni riportate sono solo indicative in quanto la superficie osservata non è completamente piana. In Figura 66 si può invece osservare la superficie esterna del filo, che appare essere liscia, senza evidenti difetti o rugosità. Andando a valutare le dimensioni del filo in 3 diversi punti, risulta un diametro medio di 1,79 mm con una deviazione di 0,03 mm ed è quindi accettabile per la successiva lavorazione di stampaggio 3D.

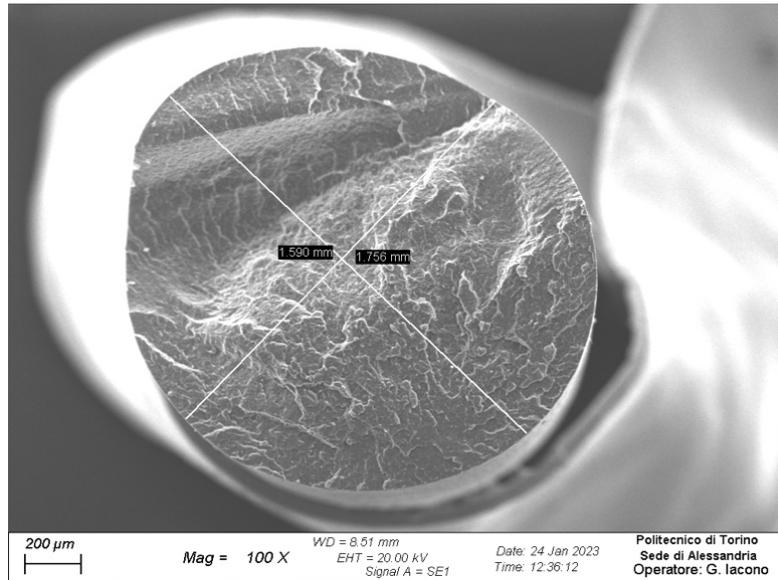


Figura 65. Immagine SEM della sezione del filo PP COPO/BN.

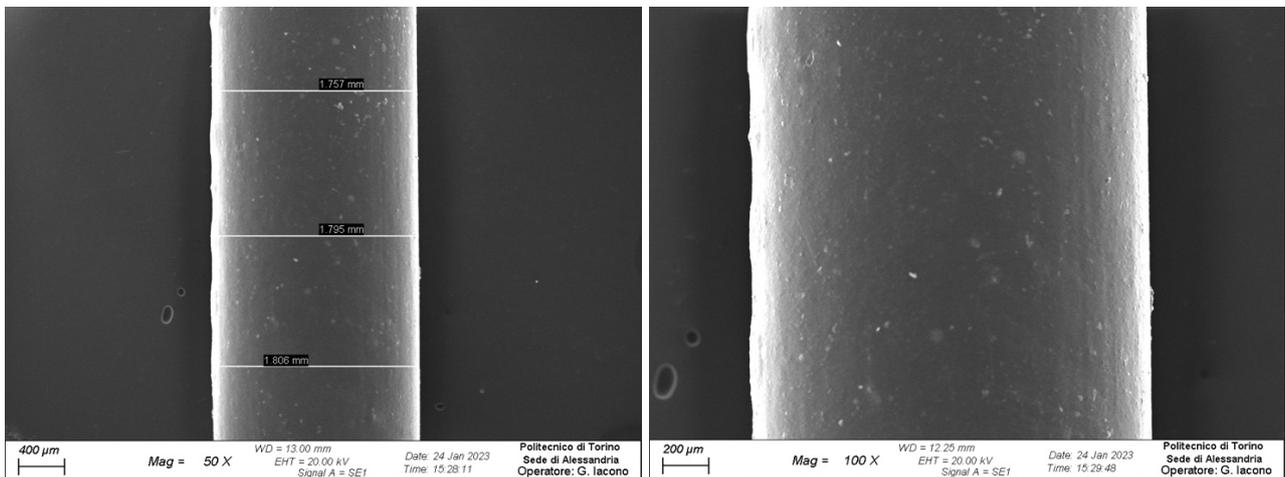


Figura 66. Immagine SEM della superficie del filo PP COPO/BN.

In Figura 67 sono riportate delle immagini SEM ottenute con modalità *backscattered* con ingrandimento 2500x e 5000x della sezione del filo, nelle quali si può osservare la dispersione e distribuzione della carica. In particolare, si vede che le lamelle di BN sono ben distribuite, ma non perfettamente disperse, in quanto sono presenti degli agglomerati. Questi agglomerati hanno però dimensioni abbastanza ridotte di circa 3-5 μm . Nell'immagine di sinistra, in rosso, vengono evidenziati alcuni agglomerati, mentre nell'immagine di destra vengono evidenziati in giallo una particella più chiara di forma circolare e un vuoto con la medesima forma. Si tratta delle sfere di PE presenti all'interno del copolimero utilizzato come matrice (PP COPO) e i vuoti rappresentano i punti dove precedentemente alla frattura c'erano le sfere di PE.

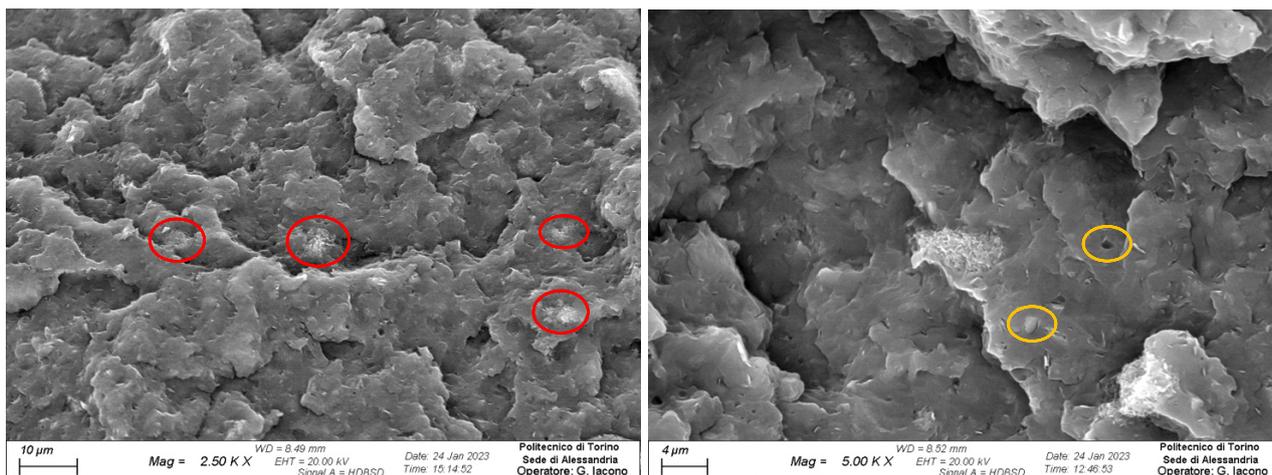


Figura 67. Immagine SEM del filo PP COPO/BN.

Dall'analisi EDS delle zone evidenziate in Figura 68 è stata rilevata la presenza di azoto e boro nelle seguenti percentuali:

| | Spettro 13 | Spettro 14 | Spettro 15 |
|----------|------------|------------|------------|
| Elemento | wt% | wt% | wt% |
| C | 50,4 | 39,8 | 90,9 |
| N | 32,0 | 38,4 | 9,1 |
| B | 17,6 | 21,7 | 0,0 |

Tabella 9. Frazioni in peso degli elementi presenti nelle zone 13, 14 e 15.

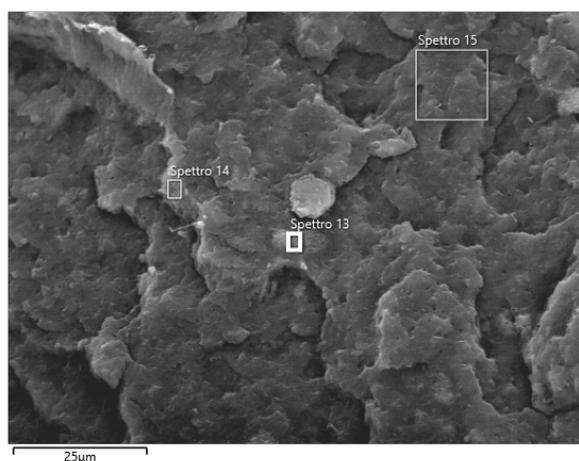


Figura 68. Immagine SEM del filo con BN, con evidenziate le zone in cui è stata effettuata l'analisi EDS.

Dalle percentuali in peso e conoscendo le masse atomiche dell'azoto e del boro, si può ricavare che gli elementi boro e azoto sono presenti in un rapporto di circa 1:1,4. Tenendo però in considerazione che nello spettro 15 è stata rilevato un 9,1 wt% di N mentre la quantità di B è nulla, si può sottrarre questa quantità di azoto anche dagli altri due spettri. Così facendo il rapporto diventa di circa 1:1, confermando così la stechiometria della carica BN da noi aggiunta.

PP COPO/C-20A

In Figura 69 si può osservare la sezione del filo in PP COPO/C-20A. Questa risulta essere circolare e di diametro 1,70 mm, che rientra nei limiti richiesti dal processo di stampa 3D ($1,75 \pm 0,1$ mm). Nelle immagini riportate in Figura 70 si può invece osservare la superficie esterna del filamento che, come per il filo caricato con BN, risulta essere liscia senza particolari difetti. Inoltre, dalle misure del diametro effettuate in tre diversi punti, si può vedere che questo è perfettamente costante e pari a 1,77 mm per tutto il tratto osservato. Il filo prodotto è quindi ideale per la successiva lavorazione alla stampante 3D.

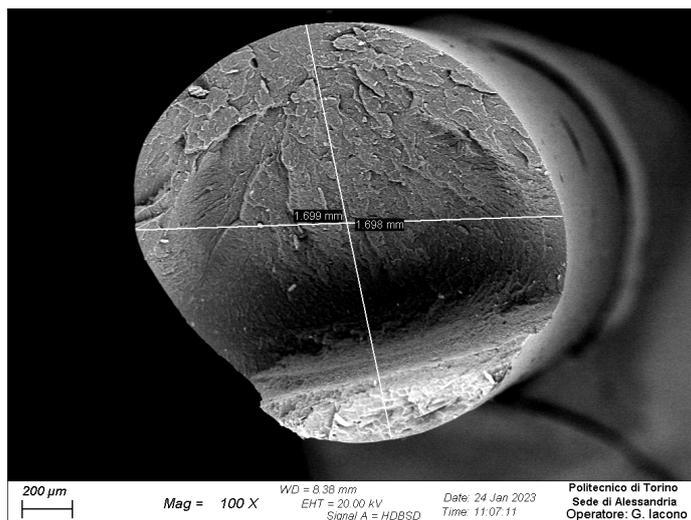


Figura 69. Immagine SEM della sezione del filo PP COPO/C-20A.

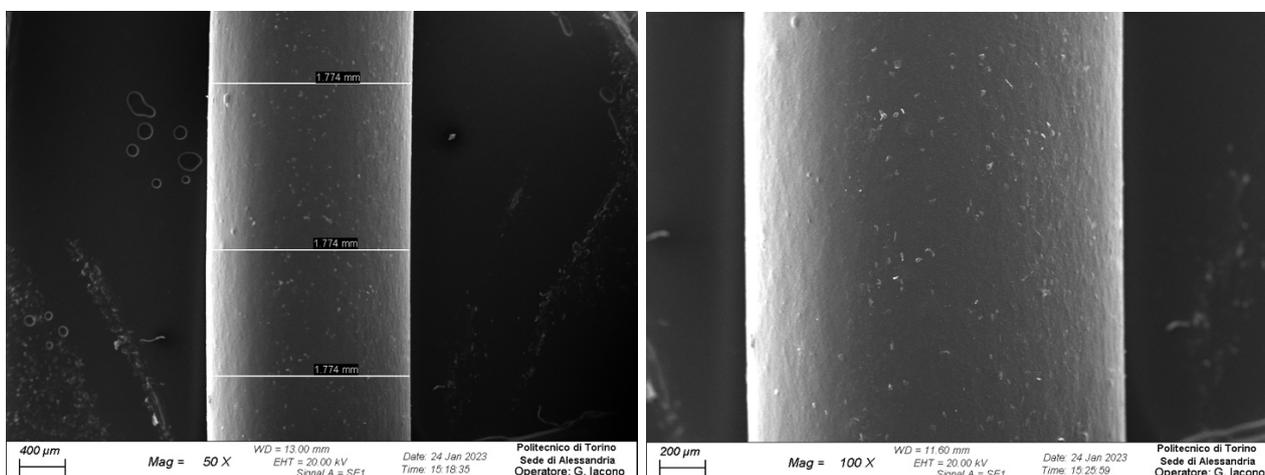


Figura 70. Immagine SEM della superficie del filo PP COPO/C-20A.

In Figura 71 a sinistra è riportata un'immagine SEM della sezione del filo ad un ingrandimento pari a 2500x, in cui è possibile osservare le sfere di PE e i numerosi vuoti che, come spiegato precedentemente, sono caratteristici del copolimero. Non si osserva però nessuna carica. Questo significa che la nanocarica si è ben distribuita e dispersa.

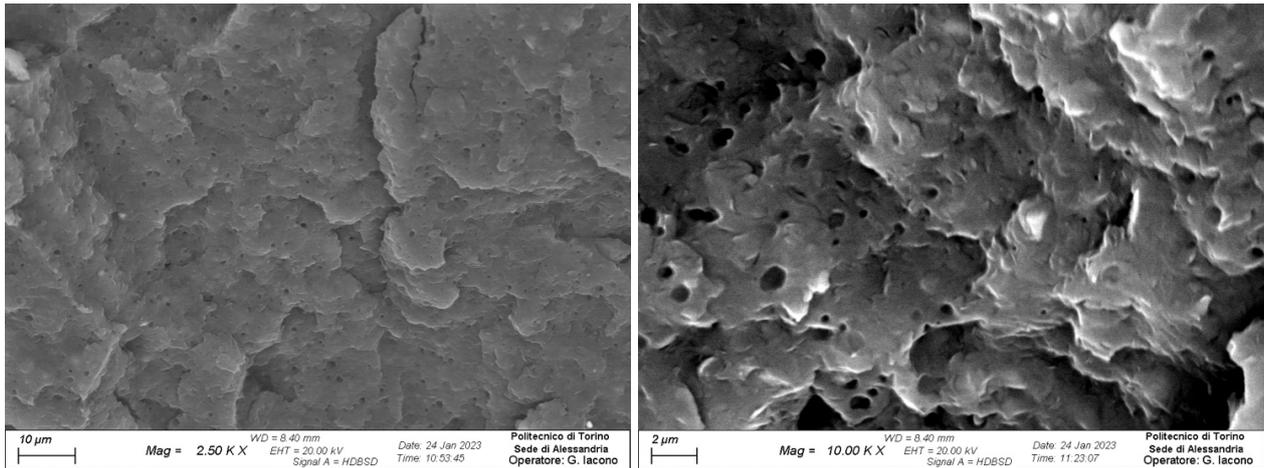


Figura 71. Immagine SEM del filo PP COPO/C-20A.

Andando a maggiori ingrandimenti (10000x) (Figura 71 a destra) si iniziano ad osservare degli elementi con forma lamellare che potrebbero essere la Cloisite-20A. Effettivamente dall'analisi EDS di una di queste lamelle, si è rilevata la presenza di alluminio, silicio e magnesio, che sono gli elementi costituenti la Cloisite-20A (Tabella 10). Tali aggregati hanno comunque le dimensioni inferiori al micron.

| Spettro 4 | |
|-----------|------|
| Elemento | wt% |
| C | 63,4 |
| O | 27,3 |
| Si | 5,9 |
| Al | 2,5 |
| Fe | 0,5 |
| Mg | 0,4 |

Tabella 10. Frazioni in peso degli elementi presenti in corrispondenza di una lamella di Cloisite-20A.

3.1.5. Stampa 3D

Con i fili appena descritti e con quelli commerciali sono quindi stati stampati in 3D gli stessi provini già precedentemente ottenuti con la pressa. In questo paragrafo verranno descritti i passaggi di ottimizzazione del processo e i parametri utilizzati.

GRAFYLON® 3D

Con il filo commerciale in PLA additivato con grafene sono stati stampati dei provini quadrati e spessi 3 mm con due diversi pattern di riempimento (± 45 e $0-90$) per l'analisi all'hot disk e un provino spesso 1 mm di diametro 25 mm per l'analisi al light flash.

Come piattaforma di stampa è stata usata della carta. Seguendo le specifiche tecniche riportate sul sito FILOALFA® [28], abbiamo iniziato impostando i seguenti parametri:

- $T_{\text{bed}} = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $T_{\text{extruder}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- Ventola ON

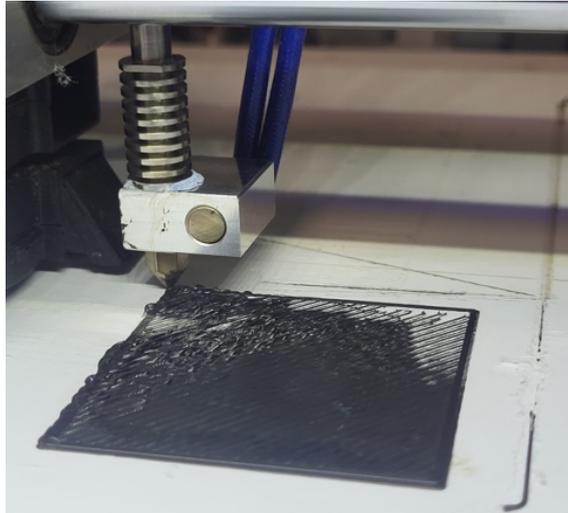


Figura 72. Prima prova di stampaggio con il filo Grafylon®3d.

Da come è possibile vedere in Figura 72 con questi parametri il materiale faticava ad uscire dall'ugello e a venir depositato. Abbiamo quindi alzato le temperature della piattaforma e dell'estrusore:

- $T_{\text{bed}} = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $T_{\text{extruder}} = 220 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- Ventola ON al 50% dal secondo strato



Figura 73. Stampaggio provino in Grafylon®3d con parametri ottimizzati.

I parametri utilizzati sono quindi i seguenti:

| | GRAFYLON®3D |
|-------------------------------|--------------------|
| Nozzle Diameter | 0,6 mm |
| Temperatura estrusore | 220°C |
| Temperatura bed | 40°C |
| Velocità di stampa | 50 mm/s |
| Spessore layer | 0,2 mm |
| Infill | 100% |
| Pattern di riempimento | ± 45 o 0-90 |
| Raft | no |
| Fan | 50% |
| Essiccamento | 40°C |

Tabella 11. Parametri stampante 3D per provini in Grafylon®3d.

Un esempio dei provini stampati è riportato in Figura 74. Per l'analisi hot disk è ininfluenza la dimensione dei provini, di conseguenza, per velocizzare il processo, i provini con pattern 0-90 sono stati stampati di dimensioni inferiori (30 x 30 x 3 mm).



Figura 74. Provini in Grafylon®3d. A partire da sinistra: provino per hot disk con pattern ±45, provino per hot disk con pattern 0-90, provino per light flash.

ABS V0

Con il filo commerciale ABS V0 sono stati stampati dei provini quadrati di dimensioni 50 x 50 x 3 mm per le prove al cono calorimetrico e dei provini UL94 di dimensione 125 x 13 x 3 mm con due diversi pattern di riempimento (± 45 e concentrico).

Anche per questo materiale abbiamo fatto riferimento ai parametri consigliati sul sito FILOALFA® [28].

In particolare, per tutti i provini i parametri utilizzati sono stati i seguenti:

| | ABS V0 |
|-------------------------------|--------------------|
| Nozzle Diameter | 0,6 mm |
| Temperatura estrusore | 260°C |
| Temperatura bed | 90°C |
| Velocità di stampa | 50 mm/s |
| Spessore layer | 0,2 mm |
| Infill | 100% |
| Pattern di riempimento | ± 45 o concentrico |
| Raft | no |
| Fan | no |
| Essiccamento | 40°C |

Tabella 12. Parametri stampante 3D per provini in ABS V0.

I provini per le prove al cono calorimetrico sono stati stampati solo con un pattern ± 45. I provini UL94 invece sono stati stampati sia con un pattern ± 45 che concentrico dall'esterno verso l'interno, in modo da poter valutare se la disposizione dei filamenti paralleli alla fiamma può facilitare la propagazione della fiamma stessa.

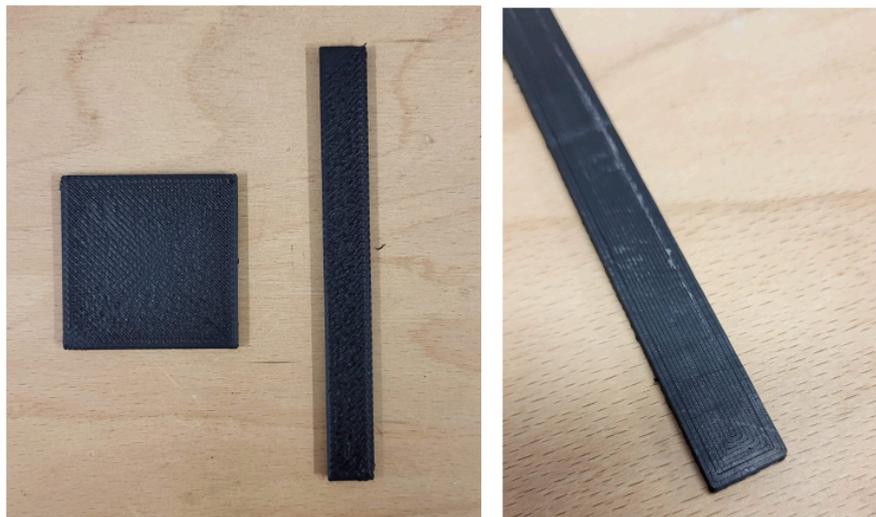


Figura 75. Provini in ABS V0. A partire da sinistra: provino per cono calorimetrico, provino per UL94 con pattern ±45, provino per UL94 con pattern concentrico (lato inferiore del provino).

PP COPO

Con il filo in PP COPO12 sono stati stampati dei provini quadrati di spessore 3 mm con due diversi pattern di riempimento (± 45 e 0-90), utilizzati sia per le prove all'hot disk che al cono calorimetrico. Come già ampiamente spiegato, lo stampaggio 3D di PP puro porta a numerose problematiche, prima fra le quali, la sua scarsa adesione a qualunque superficie di stampa. Per lo stampaggio dei filamenti da noi prodotti a base di PP COPO12 sono quindi stati acquistati un tappetino di PP (Piatto di stampa

in polipropilene Sharebot Q) e una colla apposita (Magigoo - Adesivo anti warping Polipropilene stampa 3D (PP)).



Figura 76. Magigoo – Adesivo anti warping per stampaggio 3D di polipropilene.

Utilizzando il tappetino in PP e la colla, siamo riusciti a stampare i provini in puro PP COPO. I parametri utilizzati sono riportati nella seguente tabella.

| | PP COPO |
|-------------------------------|----------------|
| Nozzle Diameter | 0,6 mm |
| Temperatura estrusore | 260°C |
| Temperatura bed | 50°C |
| Velocità di stampa | 50 mm/s |
| Spessore layer | 0,2 mm |
| Infill | 100% |
| Pattern di riempimento | ± 45 o 0-90 |
| Raft | no |
| Fan | no |
| Essiccamento | no |
| Colla | sì |

Tabella 13. Parametri stampante 3D per provini in PP COPO12.

PP COPO/BN

Con il filamento di PP COPO12 additivato con BN sono stati stampati dei provini quadrati e spessi 3 mm con due diversi pattern di riempimento (± 45 e 0-90) per l'analisi all'hot disk e un provino spesso 1 mm di diametro 25 mm per l'analisi al light flash. Anche per questo materiale è stato utilizzato il tappetino in PP come letto di stampa, ma rispetto al PP COPO12 puro, l'adesione è risultata molto più elevata, rendendo difficile il distacco stesso del pezzo. Prima di tutto abbiamo provato a stampare

dei campioni 50 x 50 x 3 mm senza *raft*. In questo caso però, durante il distacco del pezzo dalla piattaforma, parte del provino rimaneva attaccata alla piattaforma stessa. Abbiamo quindi deciso di aggiungere il *raft* e questo ha risolto il problema della rimozione del pezzo dalla piattaforma. I provini però, a causa dell'elevato ritiro volumetrico, hanno anche subito elevato *warping*, rendendo difficile il loro utilizzo per l'analisi all'hot disk. Per minimizzare questo problema abbiamo allora deciso di ridurre le dimensioni dei provini a 30 x 30 x 3 mm. Questo ha anche migliorato la qualità superficiale del provino.

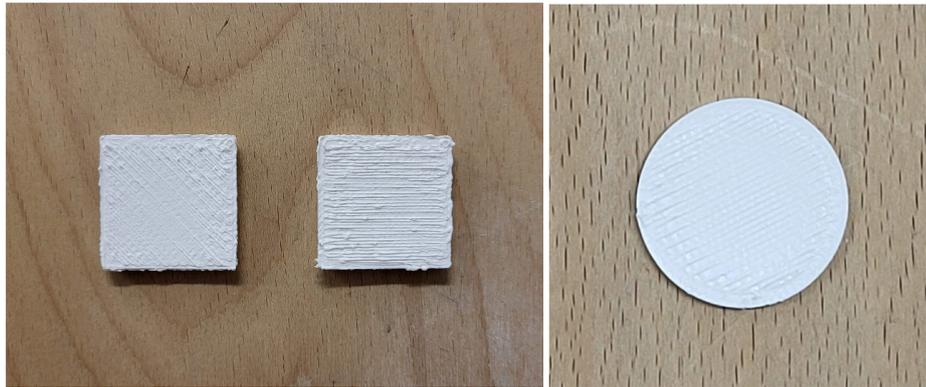


Figura 77. Provini in PP COPO + BN. A partire da sinistra: provino per hot disk con pattern ± 45 , provino per hot disk con pattern 0-90, provino per light flash.

In Figura 78 e 79 sono riportate le immagini dei due provini con diverso pattern di riempimento ottenute con un microscopio digitale in grado di effettuare un ingrandimento 50x. Per entrambi si può osservare la superficie superiore, quella inferiore, ovvero quella a contatto con il *raft*, e quella laterale.

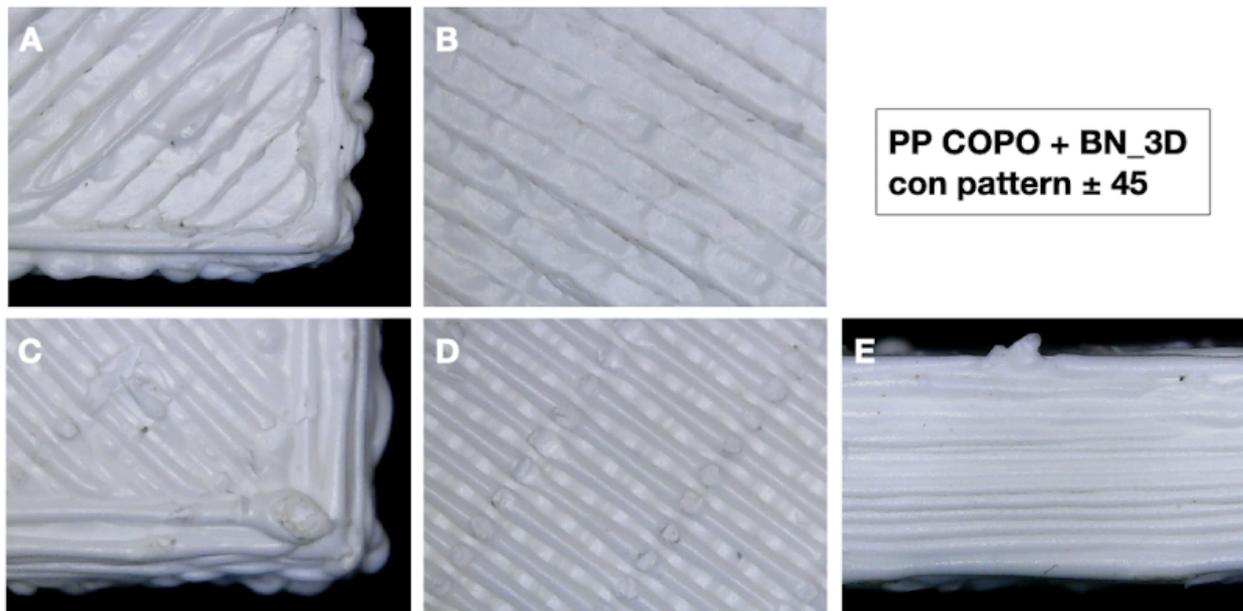


Figura 78. Dettagli dei provini in PP COPO/BN stampati in 3D con pattern ± 45 : (A, B) superficie superiore, (C, D) superficie inferiore, (E) lato.

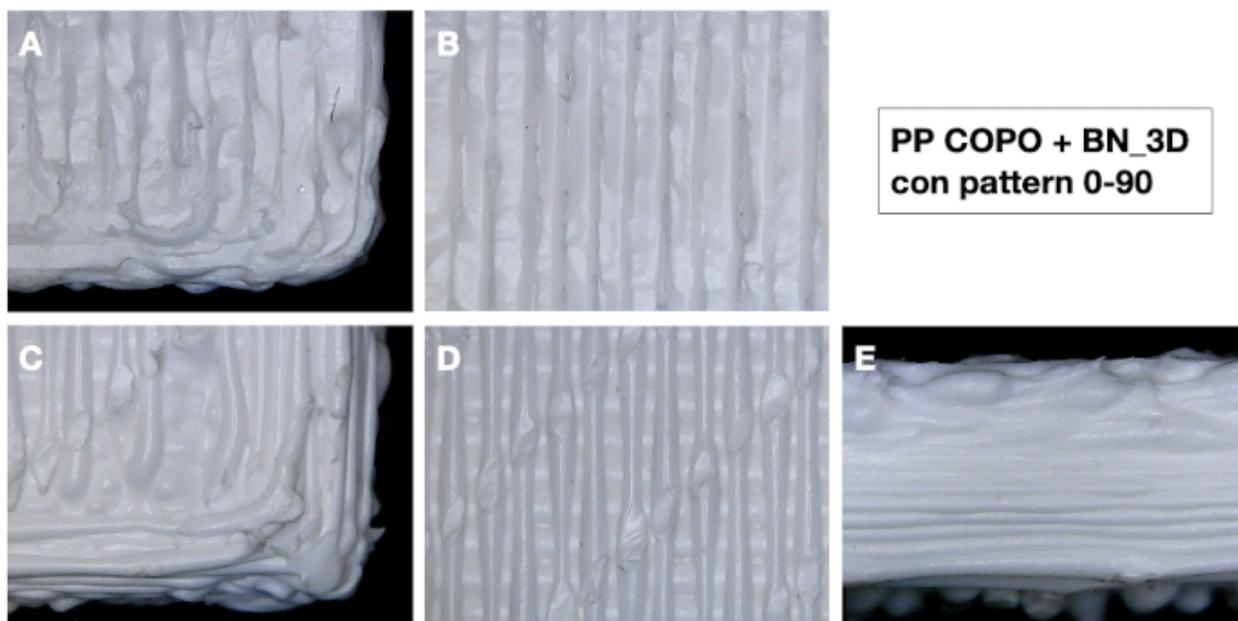


Figura 79. Dettagli dei provini in PP COPO + BN stampati in 3D con pattern 0-90: (A, B) lato superiore, (C, D) lato inferiore, (E) lato.

I parametri utilizzati sono riassunti nella seguente tabella.

| | PP/BN | PP/BN |
|-------------------------------|----------------|----------------|
| Provino | 30 x 30 x 3 mm | d 25 mm x 1 mm |
| Nozzle Diameter | 0,6 mm | 0,6 mm |
| Temperatura estrusore | 260°C | 260°C |
| Temperatura bed | 50°C | 50°C |
| Velocità di stampa | 50 mm/s | 50 mm/s |
| Spessore layer | 0,2 mm | 0,2 mm |
| Infill | 100% | 100% |
| Pattern di riempimento | ± 45 o 0-90 | ± 45 |
| Raft | sì | no |
| Fan | no | no |
| Essiccamento | no | no |
| Colla | no | no |

Tabella 14. Parametri stampante 3D per provini in PP COPO12+BN

PP COPO/C-20A

Con il PP COPO12 additivato con la nanocarica sono stati stampati dei provini quadrati di dimensioni 50 x 50 x 3 mm per le prove al cono calorimetrico e dei provini UL94 di dimensione 125 x 13 x 3 mm con due diversi pattern di riempimento (± 45 e concentrico). Come per il PP COPO puro, sono stati utilizzati sia il tappetino in PP che la colla per migliorare l'adesione del materiale.

Come temperatura di estrusione siamo partiti da 210°C per poi salire a 230°C, ma in entrambi i casi i provini si staccavano dalla piattaforma durante il processo. Utilizzando invece come temperatura 260°C abbiamo risolto il problema. I parametri alla fine utilizzati sono i seguenti:

| | PP COPO/C-20A |
|-------------------------------|--------------------|
| Nozzle Diameter | 0,6 mm |
| Temperatura estrusore | 260°C |
| Temperatura bed | 50°C |
| Velocità di stampa | 50 mm/s |
| Spessore layer | 0,2 mm |
| Infill | 100% |
| Pattern di riempimento | ± 45 o concentrico |
| Raft | no |
| Fan | no |
| Essiccamento | no |
| Colla | sì |

Tabella 15. Parametri stampante 3D per provini in PP COPO12+C-20A+PP-g-MA.

I provini per le prove al cono calorimetrico sono stati stampati solo con un pattern ± 45. I provini UL94 invece sono stati stampati sia con un pattern ± 45 che concentrico dall'esterno verso l'interno, in modo da poter valutare se i diversi pattern di riempimento possono influenzare la velocità di propagazione della fiamma.

In Figura 80 e 81 sono riportate le immagini dei due provini UL94 con diverso pattern di riempimento ottenute con il microscopio digitale. Per entrambi si può osservare la superficie superiore, quella inferiore, ovvero quella a contatto con il tappetino, e quella laterale.

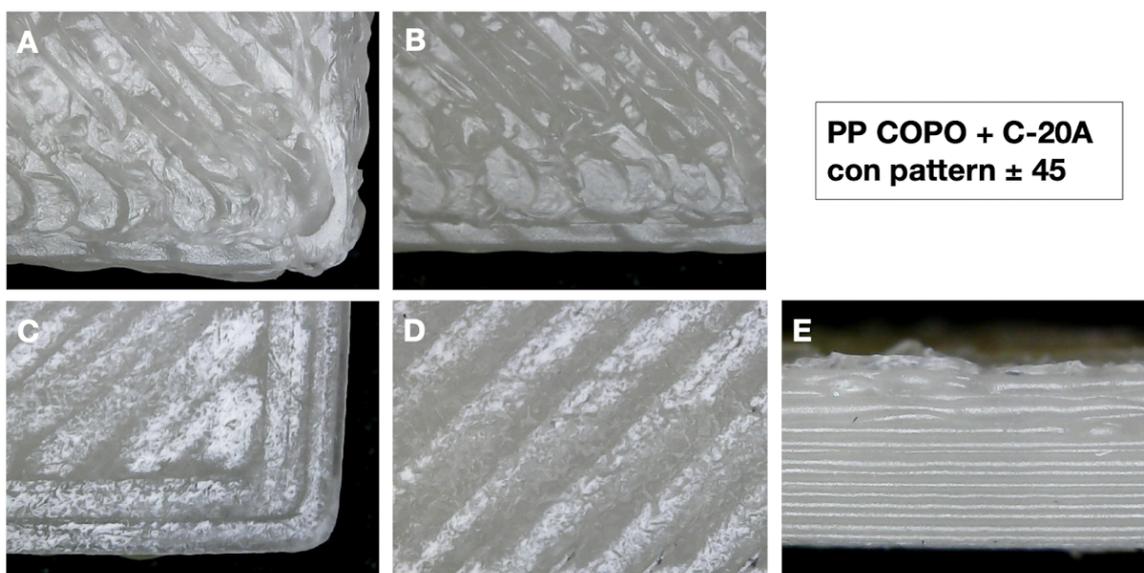


Figura 80. Dettagli dei provini UL94 in PP COPO + C-20A stampati in 3D con pattern ± 45: (A, B) superficie superiore, (C, D) superficie inferiore, (E) lato.

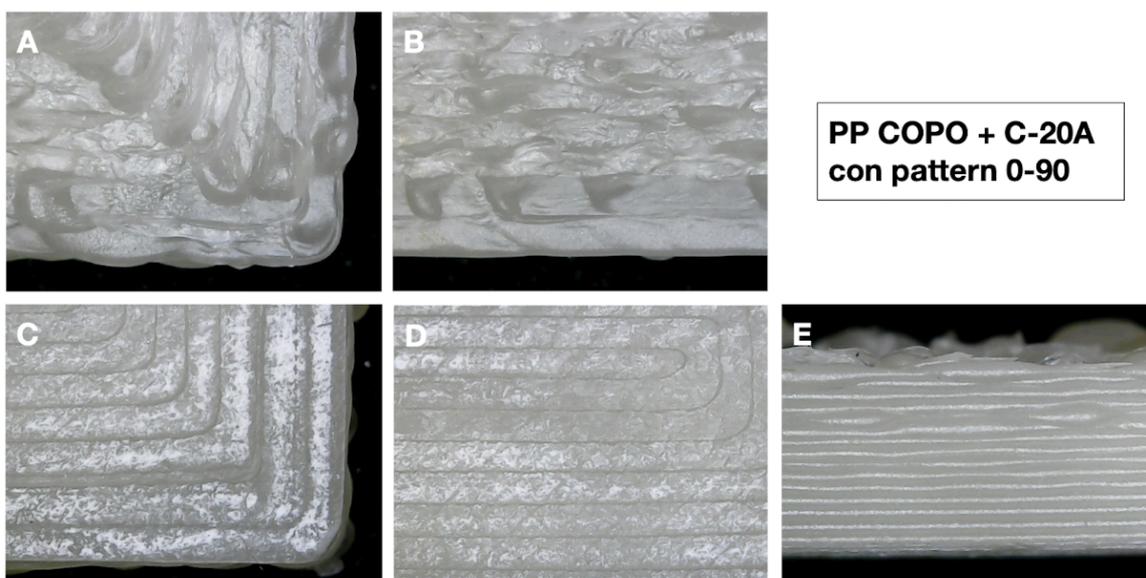


Figura 81. Dettagli dei provini UL94 in PP COPO + C-20A stampati in 3D con pattern concentrico: (A, B) superficie superiore, (C, D) superficie inferiore, (E) lato.

3.2. Comportamento alla combustione e ritardo alla fiamma

Per valutare il comportamento alla combustione e il ritardo alla fiamma dei materiali sono state svolte delle prove al cono calorimetrico e UL94.

3.2.1. Cono calorimetrico – ABS V0

Prima di tutto sono state svolte le prove al cono calorimetrico dei provini 50 x 50 x 3 mm in ABS V0 stampati a compressione e in 3D. In Tabella 16 vengono riportati i pesi dei provini prima e dopo la combustione. Si può notare come non vi siano differenze significative di peso tra i provini stampati a compressione e in 3D né per quanto riguarda i pesi iniziali né per i pesi dei residui.

| Campione | N° | Massa campione [g] | Massa residuo [g] |
|----------------------|----|--------------------|-------------------|
| ABS V0_PRESSA | 1 | 8,54 | 0,31 |
| | 2 | 8,63 | 0,27 |
| | 3 | 8,57 | 0,25 |
| ABS V0_3D | 1 | 8,76 | 0,29 |
| | 2 | 8,71 | 0,24 |
| | 3 | 8,81 | 0,27 |

Tabella 16. Pesi dei provini in ABS V0 prima e dopo le prove al cono calorimetrico.

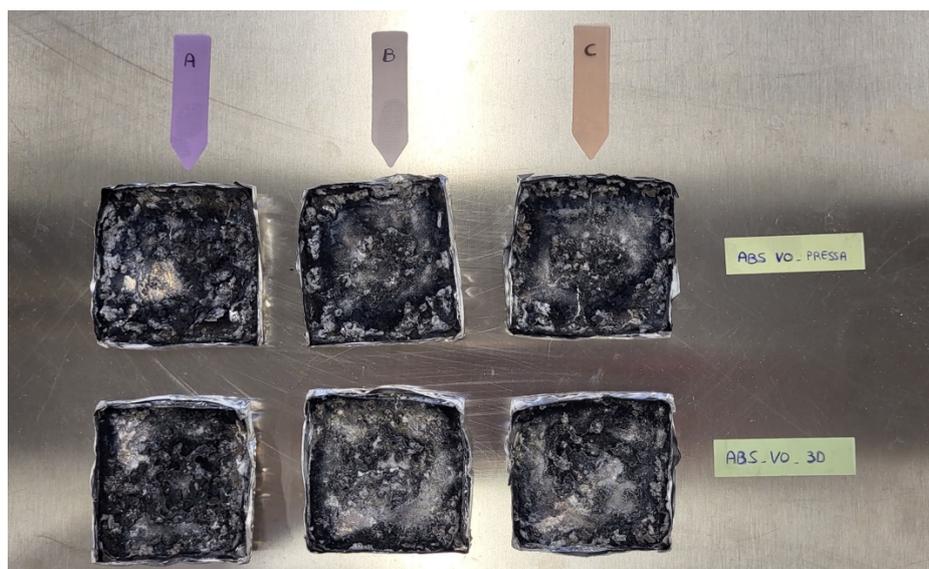


Figura 82. Residui dei provini in ABS V0 dopo le prove al cono calorimetrico.

In Tabella 17 e nei grafici delle Figure 83 e 84 sono invece riportati i risultati delle prove.

| Campione | N° | TTI [s] | Flame Out [s] | pHRR [KW/m ²] | THR [MJ/m ²] |
|---------------|--------------|---------------|----------------|---------------------------|--------------------------|
| ABS V0_PRESSA | 1 | 50 | 174 | 442 | 36,7 |
| | 2 | 60 | 172 | 471 | 37,1 |
| | 3 | 56 | 174 | 479 | 38,0 |
| | Media | 55 ± 5 | 173 ± 1 | 464 ± 20 | 37,3 ± 0,7 |
| ABS V0_3D | 1 | 46 | 190 | 330 | 39,7 |
| | 2 | 48 | 182 | 365 | 39,1 |
| | 3 | 54 | 186 | 393 | 40,1 |
| | Media | 49 ± 4 | 186 ± 4 | 363 ± 31 | 39,6 ± 0,5 |

Tabella 17. Risultati prove al cono calorimetrico dei campioni in ABS V0.

Per quanto riguarda il *time to ignition*, tutti i campioni, già intorno ai 40 s si accendono, ma la fiamma non è stabile e se viene rimosso lo scintillatore si spengono. Questo è ciò che è successo al provino ABS V0_PRESSA n.1 ed è il motivo per cui la sua curva HRR in funzione del tempo, in Figura 83, presenta un primo picco intorno ai 50 s. Per i provini successivi è quindi stato mantenuto lo scintillatore in posizione per più tempo, in modo da essere sicuri che l'accensione del campione fosse stabile. In generale i provini ottenuti con la stessa tecnica di lavorazione presentano andamenti molto simili fra loro. Andando invece a paragonare il comportamento di un provino stampato a compressione con quello di uno stampato in 3D (Figura 84) si può osservare che quello 3D presenta un TTI più breve, un tempo di *flame out* più lungo, un THR leggermente più elevato, ma anche un picco massimo di HRR significativamente minore. Il tempo di innesco più breve può derivare dalla

maggior rugosità e irregolarità superficiale del provino stampato in 3D, rispetto a quello ottenuto per compressione. Per quanto riguarda il valore di pHRR più basso, non conoscendo il ritardante di fiamma presente in questo materiale, si possono solo fare delle supposizioni. Per esempio, si può immaginare che lo stampaggio con la stampante 3D porti ad avere un posizionamento e orientamento dell'additivo antifiamma migliore, che permette di ottenere proprietà ritardanti di fiamma superiori rispetto ai provini pressati, in cui la disposizione dell'additivo è completamente random.

Confrontando le curve in Figura 83 si può notare che le diverse tecniche di lavorazione portano a meccanismi di combustione diversi. Si può nuovamente supporre che ciò sia causato dalla diversa orientazione e disposizione del ritardante di fiamma all'interno dei provini. Le curve dei provini pressati presentano un evidente plateau tra circa 70 e 120 secondi, seguito da un picco molto netto. Si può quindi immaginare che fino ai 120 secondi il provino riesca a rimanere compatto e che poi improvvisamente si rompa rilasciando un'elevata quantità di calore. Nelle curve dei provini 3D questo picco risulta molto meno evidente e addirittura per il provino "ABS V0_3D n.1" sembra quasi assente. Nelle curve dei provini 3D appare però, al posto del plateau, un primo picco intorno a 80 secondi e da questo si deduce che i provini 3D non riescono a rimanere compatti come quelli pressati e quindi inizialmente generano un rilascio di calore maggiore. Allo stesso tempo però non subiscono una rottura improvvisa e quindi il picco massimo di HRR è nettamente inferiore.

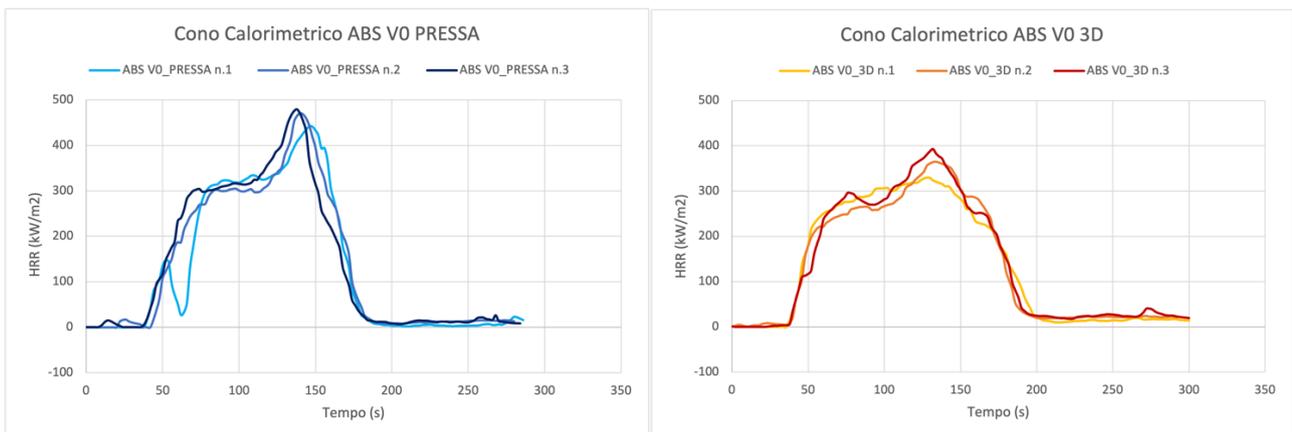


Figura 83. Curve HRR-Tempo delle prove al cono calorimetrico dei provini in ABS V0.

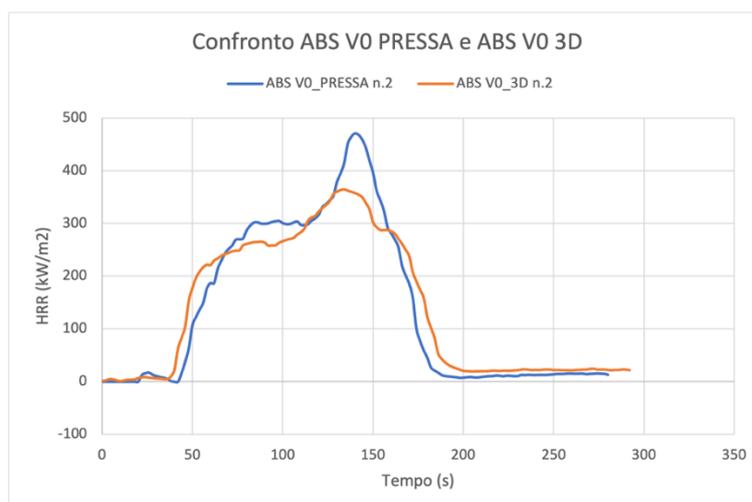


Figura 84. Confronto curve HRR-Tempo di provini in ABS V0 pressati e stampati 3D.

3.2.2. Test UL94 – ABS V0

Dai risultati riportati in Tabella 18 si può vedere come tutti i provini, indipendentemente dal processo di lavorazione o dal pattern di riempimento, hanno mostrato una classificazione V0 alla prova di *Vertical Burning*. Dopo la prima e la seconda applicazione della fiamma tutti i campioni si sono subito spenti e nessuno ha dato gocciolamento. L'unica differenza che si può osservare è che, mentre i provini stampati in 3D con un pattern di riempimento ± 45 , dopo la seconda applicazione della fiamma, si sono spenti in un tempo ≤ 1 secondo, quelli stampati con un pattern concentrico, hanno impiegato 1 o 2 secondi per spegnersi. Questo dimostra che il modo in cui il materiale viene depositato durante lo stampaggio 3D, va a influenzare direttamente le proprietà dell'oggetto stampato. In particolare, in questo caso, nei provini 3D con pattern concentrico, la presenza di filamenti continui paralleli alla fiamma aiuta la propagazione della fiamma stessa, mentre la disposizione dei filamenti a ± 45 va a bloccarla.

| Campione | N° | t ₁ [s] | t ₂ [s] | Gocciolamento | Classificazione |
|--|----|--------------------|--------------------|---------------|-----------------|
| ABS V0_PRESSA | 1 | ≤ 1 | ≤ 1 | NO | V0 |
| | 2 | ≤ 1 | ≤ 1 | NO | V0 |
| | 3 | ≤ 1 | ≤ 1 | NO | V0 |
| | 4 | ≤ 1 | ≤ 1 | NO | V0 |
| | 5 | ≤ 1 | ≤ 1 | NO | V0 |
| ABS V0_3D ± 45 | 1 | ≤ 1 | ≤ 1 | NO | V0 |
| | 2 | ≤ 1 | ≤ 1 | NO | V0 |
| | 3 | ≤ 1 | ≤ 1 | NO | V0 |
| | 4 | ≤ 1 | ≤ 1 | NO | V0 |
| | 5 | ≤ 1 | ≤ 1 | NO | V0 |
| ABS V0_3D concentrico | 1 | ≤ 1 | 2 | NO | V0 |
| | 2 | ≤ 1 | 1 | NO | V0 |
| | 3 | ≤ 1 | 1 | NO | V0 |
| | 4 | ≤ 1 | 1 | NO | V0 |

Tabella 18. Risultati della prova UL94 Vertical Burning dei provini in ABS V0.

3.2.3. Cono calorimetrico – PP COPO/C-20A

Sono poi state svolte le prove al cono calorimetrico dei provini in PP COPO additivato con la Cloisite-20A e dei provini in PP COPO puro, utilizzati come confronto. Come si vede nella seguente tabella, i provini in puro PP COPO non producono alcun residuo, mentre l'aggiunta della nanocarica porta alla formazione di *char* e quindi di un piccolo residuo carbonioso.

| Campione | N° | Massa campione [g] | Massa residuo [g] |
|----------------------|----|--------------------|-------------------|
| PP COPO_PRESSA | 1 | 5,97 | 0,01 |
| PP COPO_3D | 1 | 6,68 | 0,01 |
| | 2 | 6,76 | 0,00 |
| PP COPO/C-20A_PRESSA | 1 | 6,26 | 0,20 |
| | 2 | 6,25 | 0,20 |
| PP COPO/C-20A_3D | 1 | 7,62 | 0,27 |
| | 2 | 7,25 | 0,26 |

Tabella 19. Pesì dei provini in PP COPO e PP COPO/C-20A prima e dopo le prove al cono calorimetrico.

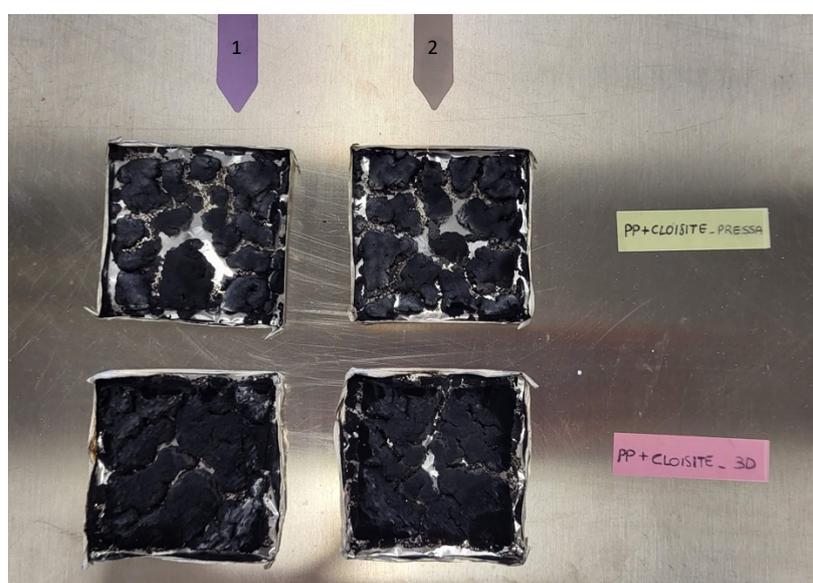


Figura 85. Residui dei provini in PP COPO/C-20A dopo le prove al cono calorimetrico

| Campione | N° | TTI [s] | Flame Out [s] | pHRR [KW/m ²] | THR [MJ/m ²] |
|----------------------|--------------|---------------|-----------------|---------------------------|--------------------------|
| PP COPO_PRESSA | 1 | 56 | 202 | 1371 | 94,4 |
| | Media | 56 | 202 | 1371 | 94,4 |
| PP COPO_3D | 1 | 50 | 200 | 1358 | 110,6 |
| | 2 | 50 | 202 | 1279 | 111,3 |
| | Media | 50 | 201 ± 1 | 1318 ± 56 | 110,9 ± 0,5 |
| PP COPO/C-20A_PRESSA | 1 | 60 | 246 | 866 | 100,1 |
| | 2 | 58 | 228 | 978 | 99,9 |
| | Media | 59 ± 1 | 237 ± 13 | 922 ± 79 | 100,0 ± 0,1 |
| PP COPO/C-20A_3D | 1 | 52 | 306 | 740 | 122,3 |
| | 2 | 50 | 290 | 690 | 115,4 |
| | Media | 51 ± 1 | 298 ± 11 | 715 ± 35 | 118,9 ± 4,9 |

Tabella 20. Risultati delle prove al cono calorimetrico dei provini in PP COPO e PP COPO/C-20A.

Prima di tutto, osservando i *time to ignition*, si può notare che in generale i provini pressati presentano un tempo di ignizione più elevato rispetto ai corrispettivi provini stampati in 3D. Anche in questo caso probabilmente causato dalla maggiore rugosità superficiale dei provini 3D. Per quanto riguarda invece il tempo di *flame out*, per i provini in puro PP COPO non si notano differenze, mentre per quelli additivati con cloisite, i provini 3D, si spengono con circa 60 s di ritardo rispetto a quelli pressati. In entrambi i casi, inoltre, il THR dei campioni stampati in 3D risulta essere superiore rispetto a quello dei provini stampati a compressione, mentre il picco massimo di HRR risulta essere nettamente inferiore. Dai residui dei provini PP COPO/C-20A (Figura 85) si può vedere che il *char* dei provini pressati è composto da diverse “isole”, mentre quello dei campioni 3D è più compatto e presenta meno crepe. Da questo si deduce che lo stampaggio 3D favorisce l’allineamento della nanocarica e quindi la formazione di un residuo carbonioso più compatto e dotato di migliori proprietà barriera nei confronti dell’ossigeno e dei prodotti volatili, portando quindi ad avere un valore di pHRR inferiore.

Andando invece a confrontare i provini stampati in 3D di PP COPO/C-20A con quelli di PP COPO puro (Figura 88), si può vedere che la presenza della nanocarica, grazie alla formazione di *char*, porta a una diminuzione del picco massimo di HRR da $1318 \pm 56 \text{ KW/m}^2$ a $715 \pm 35 \text{ KW/m}^2$. Il THR risulta invece essere leggermente superiore. Per quanto riguarda il TTI non vi sono differenze, però il provino additivato con la Cloisite-20A presenta una crescita iniziale di HRR più rapida. Infine, il materiale funzionalizzato raggiunge *flame out* circa 90 secondi dopo il PP COPO puro.

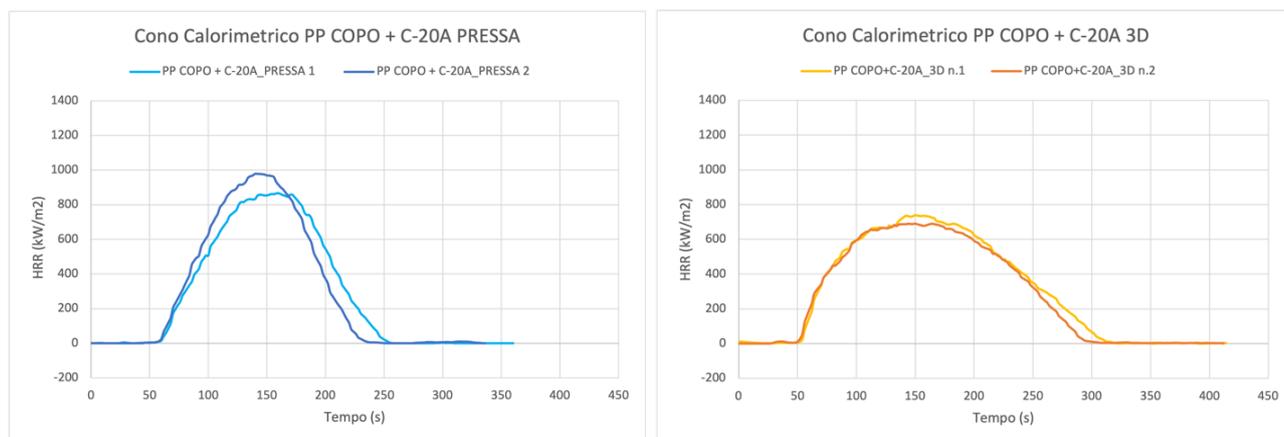


Figura 86. Curve HRR-Tempo delle prove al cono calorimetrico dei provini PP COPO/C-20A.

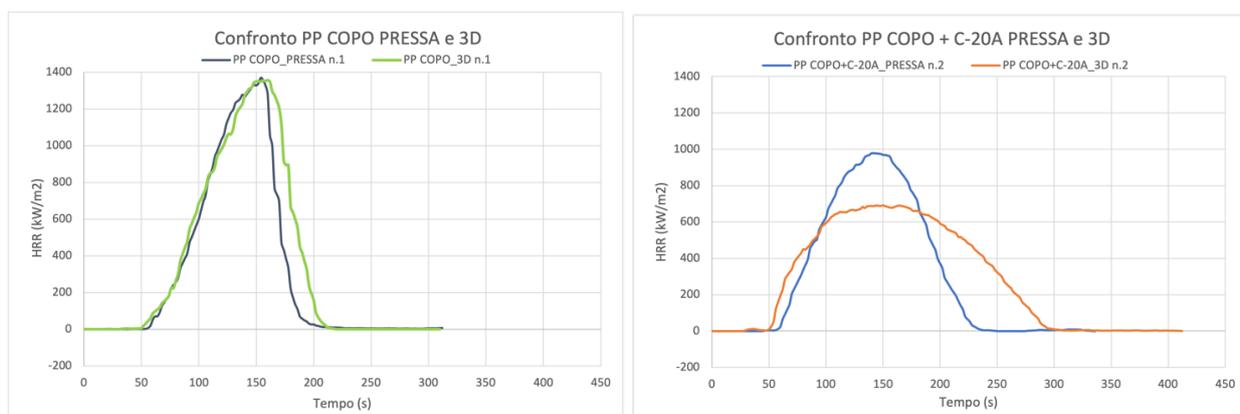


Figura 87. Confronto curve HRR-Tempo di provini in PP COPO pressati e stampati 3D (a sx) e di provini in PP COPO/C-20A pressati e stampati 3D (a dx).

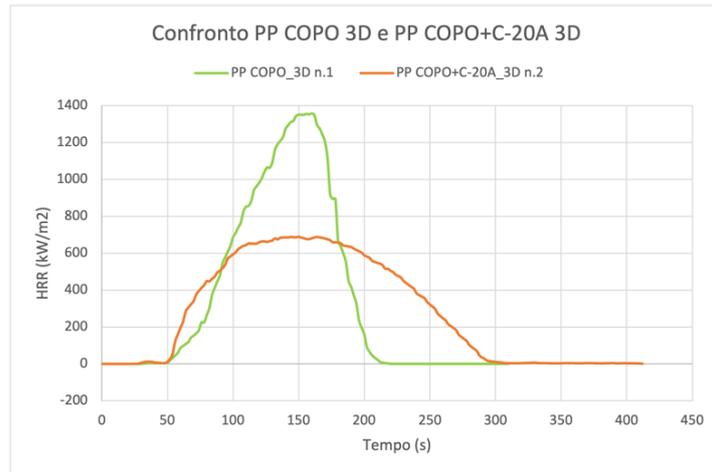


Figura 88. Confronto curve HRR-Tempo di provini 3D in PP COPO e PP COPO/C-20A.

Dalle curve integrali, ovvero di *total heat release* in funzione del tempo (Figura 89), si può subito notare che il valore più basso di THR si ottiene con i provini contenenti la nanocarica lavorati a compressione. Allo stesso tempo però la curva del campione PP COPO/C-20A_3D presenta la pendenza più bassa, ovvero è quello che impiega più tempo a bruciare. La più lenta combustione insieme al valore di pHRR più basso, rendono quindi il provino additivato e stampato in 3D quello con migliori proprietà ritardanti di fiamma.

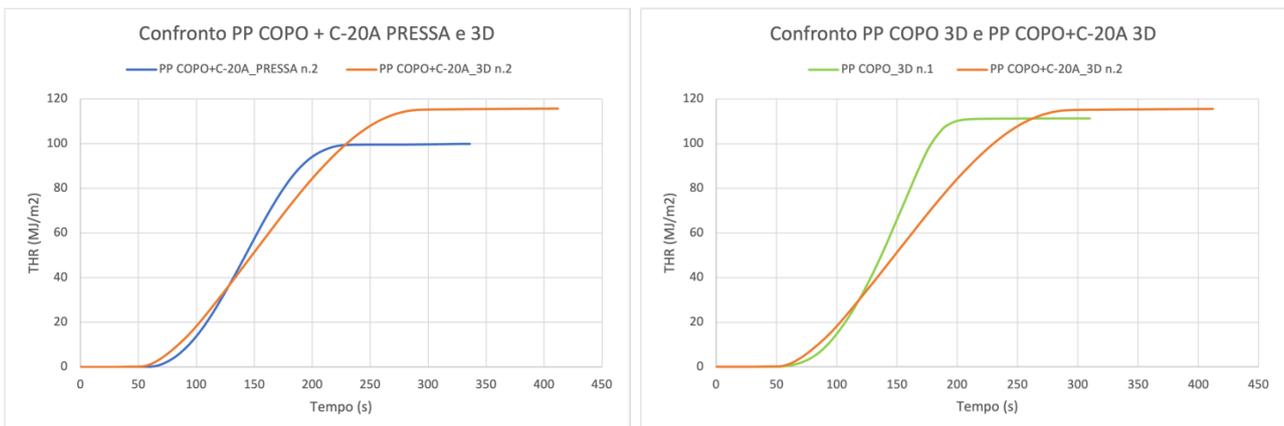


Figura 89. Confronto curve THR-Tempo PP COPO/C-20A pressa e 3D (a sx), PP COPO 3D e PP COPO/C-20A 3D (a dx).

3.2.4. Test UL94 – PP COPO/C-20A

Vertical burning

Due provini in PP COPO/C-20A stampati a compressione sono stati sottoposti a una prova UL94 di *vertical burning*. Entrambi però, dopo la prima applicazione della fiamma, sono bruciati fino alle pinze e hanno dato gocciolamento e accensione del cotone, risultando quindi non classificabili. Si è quindi passati alle prove di *horizontal burning*.

Horizontal burning

In Tabella 21 si vedono i risultati delle prove di *horizontal burning* dei provini in PP COPO/C-20A stampati a compressione o in 3D e dei provini pressati in puro PP COPO, utilizzati come riferimento.

| Campione | N° | Lunghezza bruciata [mm] | t [s] | Gocciolamento | Velocità di propagazione della fiamma [mm/min] | Passato |
|----------------------------------|--------------|-------------------------|------------|---------------|--|-----------|
| PP COPO _PRESSA | 1 | 75 | 191 | SI | 23 | SI |
| | 2 | 75 | 192 | SI | 23 | SI |
| | 3 | 75 | 210 | SI | 21 | SI |
| | media | 75 | 198 | SI | 22 ± 1 | SI |
| PP COPO/C-20A _PRESSA | 1 | 75 | 89 | SI | 50 | NO |
| | 2 | 75 | 90 | SI | 50 | NO |
| | 3 | 75 | 95 | SI | 47 | NO |
| | media | 75 | 91 | SI | 49 ± 2 | NO |
| PP COPO/C-20A _3D ± 45 | 1 | 75 | 132 | SI | 34 | SI |
| | 2 | 75 | 121 | SI | 38 | SI |
| | 3 | 75 | 113 | SI | 40 | SI |
| | media | 75 | 122 | SI | 37 ± 3 | SI |
| PP COPO/C-20A _3D concentrico | 1 | 75 | 113 | SI | 40 | SI |
| | 2 | 75 | 118 | SI | 38 | SI |
| | 3 | 75 | 108 | SI | 42 | NO |
| | media | 75 | 113 | SI | 40 ± 2 | NO |

Tabella 21. Risultati delle prove UL94 horizontal burning dei provini in PP COPO e PP COPO additivato con Cloisite-20A.

Dai risultati ottenuti si può subito notare come il metodo di lavorazione vada ad influenzare la velocità di propagazione della fiamma. I provini PP COPO/C-20A stampati in 3D impiegano in media dai 20 ai 30 secondi in più a bruciare rispetto a quelli stampati a compressione. Nessuno dei provini pressati infatti, ha superato la prova. Paragonando invece il comportamento dei provini 3D stampati con i due diversi pattern di riempimento, si può nuovamente osservare come la deposizione del materiale in modo concentrico porti a proprietà leggermente peggiori rispetto a un pattern ± 45, infatti tutti e tre i provini ± 45 hanno superato la prova, mentre quelli concentrici no.

In ogni caso l'aggiunta della nanocarica non porta a un miglioramento del comportamento del PP COPO alla prova UL94. I provini in PP COPO puro impiegano infatti in media più di 3 minuti per bruciare. Questo perché, nei provini in puro polipropilene, la fiamma per avanzare deve riuscire a fondere tutto il materiale e per fare ciò ha bisogno di tempo. Durante la prova si ha infatti un gocciolamento continuo di materiale fuso infuocato. Diverso è il caso dei provini contenenti la nanocarica. Durante la loro combustione non si ha un gocciolamento continuo, ma bensì la formazione di *char* con il suo successivo distacco. Durante la formazione del *char* la fiamma riesce ad avanzare sulla superficie del provino portando quindi a una velocità di propagazione della fiamma più elevata. È comunque interessante notare come lo stampaggio 3D non porti a un peggioramento del comportamento del materiale additivato alla prova UL94, ma bensì addirittura a un miglioramento.

3.3. Conducibilità termica

Per valutare la conducibilità termica dei provini in Grafylon®3D e PP COPO additivato con nitruro di boro, sono state svolte delle analisi all'Hot Disk e al Light Flash.

3.3.1. Prove Hot disk - GRAFYLON® 3D

Le prove all'hot disk dei campioni in Grafylon®3D sono state svolte su provini stampati a compressione e in 3D con due diversi pattern di riempimento (± 45 e 0-90), in modo da poter valutare se le due diverse tecniche di lavorazione o il modo in cui si va a depositare il materiale durante lo stampaggio 3D possano influenzare le proprietà di conducibilità termica del materiale.

I valori di conducibilità termica ottenuti dalle analisi sono riportati in Tabella 22.

| | GRAFYLON_PRESSA | GRAFYLON_3D ± 45 | GRAFYLON_3D 0-90 |
|------------------|------------------------|--|-------------------------|
| N° misura | W/mK | W/mK | W/mK |
| 1 | 0,237 | 0,225 | 0,123 |
| 2 | 0,236 | 0,225 | 0,124 |
| 3 | 0,243 | 0,224 | 0,124 |
| Media | 0,237 | 0,224 | 0,124 |

Tabella 22. Valori di conducibilità termica dei provini in Grafylon® 3D.

La conducibilità termica del materiale riportata sul sito ufficiale va da 0,1915 a 0,385 W/mK. Si può quindi vedere che i risultati ottenuti per i provini pressati e stampati in 3D con pattern ± 45 rientrano in questo range. I valori di conducibilità ottenuti per i provini 3D con pattern 0-90 risultano invece essere inferiori. Probabilmente, quindi, la deposizione del materiale con pattern 0-90 porta ad una minore compattazione dei diversi strati e questo, di conseguenza, porta ad avere valori di conducibilità termica più bassi.

3.3.2. Analisi Light flash - GRAFYLON® 3D

Dalle analisi light flash si ottengono informazioni sulla diffusività termica (mm^2/s) del materiale. Inoltre, utilizzando diverse modalità di misura, è possibile misurare la diffusività *cross-plane*, ovvero nella direzione perpendicolare alla superficie, o la diffusività *in-plane*, ovvero nel piano. Nel caso dei provini 3D, le misurazioni *in-plane* sono state svolte posizionando il provino nel porta-campione con due diverse orientazioni. Il provino "In-plane_a" è stato posizionato in modo tale che i filamenti dello strato superficiale fossero verticali, mentre il provino b è stato ruotato di 90 gradi.

| GRAFYLON_PRESSA | Cross-plane | In-plane |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| N° misura | mm²/s | mm²/s |
| 1 | 0,126 | 0,412 |
| 2 | 0,126 | 0,431 |
| 3 | 0,126 | 0,358 |
| 4 | 0,126 | 0,360 |
| 5 | 0,126 | 0,332 |
| Media | 0,126 | 0,379 |

Tabella 23. Valori di diffusività termica dei provini in Grafylon pressati.

| GRAFYLON_3D | Cross-plane | In-plane_a | In-plane_b |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| N° misura | mm²/s | mm²/s | mm²/s |
| 1 | 0,131 | - | 0,336 |
| 2 | 0,131 | 0,417 | 0,332 |
| 3 | 0,131 | 0,391 | 0,353 |
| 4 | 0,131 | 0,373 | 0,371 |
| 5 | 0,131 | 0,302 | 0,397 |
| Media | 0,131 | 0,371 | 0,358 |

Tabella 24. Valori di diffusività termica dei provini in Grafylon stampati in 3D.

Dai risultati riportati nelle Tabelle 23 e 24 si può vedere come non vi siano differenze tra i valori di diffusività termica dei provini pressati o stampati in 3D. Questo vuol dire che la tecnica di lavorazione non va ad influenzare la conducibilità termica del materiale. Vi sono invece delle notevoli differenze tra i valori di diffusività termica *cross-plane* e *in-plane*. Questo vuol dire che, entrambi gli stampaggi con la pressa e con la stampante 3D, portano ad una disposizione e orientazione della carica tale da favorire la conducibilità termica nel piano rispetto a quella nella direzione perpendicolare alla superficie del provino.

3.3.3. Prove Hot disk – PP COPO/BN

In modo analogo alle analisi svolte sui provini in Grafylon, le prove all'hot disk dei campioni in PP COPO/BN e puro PP COPO sono state svolte su provini stampati a compressione e in 3D con due diversi pattern di riempimento (± 45 e $0-90$).

I valori di conducibilità termica ottenuti sono riassunti nelle seguenti tabelle.

| | PP COPO_PRESSA | PP COPO_3D ±45 | PP COPO_3D 0-90 |
|-----------|----------------|----------------|-----------------|
| N° misura | W/mK | W/mK | W/mK |
| Media | 0,256 | 0,221 | 0,137 |

Tabella 25. Valori di conducibilità termica dei provini in PP COPO puro.

| | PP COPO/BN_PRESSA | PP COPO/BN_3D ±45 | PP COPO/BN_3D 0-90 |
|-----------|-------------------|-------------------|--------------------|
| N° misura | W/mK | W/mK | W/mK |
| 1 | 0,342 | 0,239 | 0,185 |
| 2 | 0,344 | 0,237 | 0,184 |
| 3 | 0,343 | 0,234 | 0,185 |
| 1 | 0,343 | 0,233 | 0,183 |
| 2 | 0,342 | 0,233 | 0,184 |
| 3 | 0,343 | 0,237 | 0,184 |
| Media | 0,343 | 0,236 | 0,184 |

Tabella 26. Valori di conducibilità termica dei provini in PP COPO/BN.

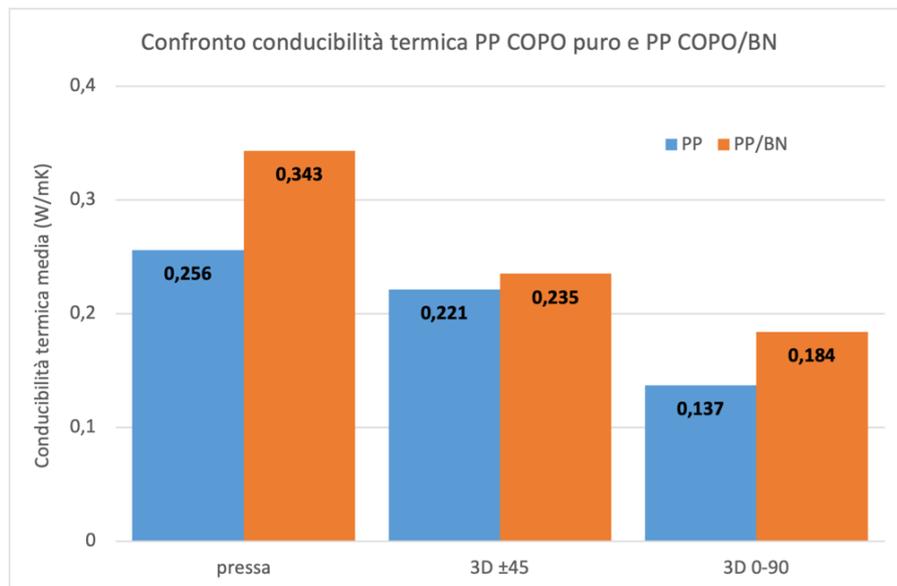


Figura 90. Istogramma dei valori di conducibilità termica dei provini in puro PP COPO e PP COPO/BN.

Prima di tutto, dai risultati riportati nelle Tabelle 25-26 e dall'istogramma in Figura 90, si può osservare che l'aggiunta del BN porta ad un aumento della conducibilità termica del PP COPO. Inoltre, sia nei provini di puro PP COPO che in quelli additivati, i valori più elevati di conducibilità termica si ottengono per i provini pressati, mentre tra quelli stampati in 3D, quelli con pattern 0-90 sembrano avere le performance peggiori. Questo va a confermare ciò che era già stato osservato nel caso dei provini in Grafylon, ovvero che il pattern di riempimento 0-90, rispetto a quello ±45, porta ad una compattazione peggiore e di conseguenza ad una conducibilità termica inferiore. Inoltre, i valori di conducibilità termica più bassi dei provini 3D, rispetto a quelli pressati, possono anche

derivare dalla loro maggiore rugosità superficiale e dal *warping*, infatti, tutti questi fattori vanno ad influenzare negativamente le analisi all’hot disk.

3.3.4. Analisi Light flash – PP COPO/BN

In modo analogo alle analisi svolte sui provini in Grafylon, le analisi al light flash dei campioni in PP COPO/BN sono state effettuate su provini stampati a compressione e in 3D, e sono state svolte sia in modalità *cross-plane* che *in-plane*. Nuovamente il provino “In-plane_a” è stato posizionato in modo tale che i filamenti dello strato superficiale fossero verticali, mentre il provino b è stato ruotato di 90 gradi. Inoltre, a differenza dei provini in Grafylon, quelli a base di PP COPO sono stati ricoperti da uno strato di grafene, in modo da renderli opachi.

| PP COPO/BN_PRESSA | Cross-plane | In-plane |
|-------------------|--------------------|--------------------|
| N° misura | mm ² /s | mm ² /s |
| 1 | 0,191 | 0,479 |
| 2 | 0,191 | 0,420 |
| 3 | 0,190 | 0,485 |
| 4 | 0,191 | 0,419 |
| 5 | 0,190 | 0,473 |
| Media | 0,191 | 0,455 |

Tabella 27. Valori di diffusività termica dei provini PP COPO/BN pressati.

| PP COPO/BN_3D | Cross-plane | In-plane_a | In-plane_b |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| N° misura | mm ² /s | mm ² /s | mm ² /s |
| 1 | 0,153 | 0,381 | 0,315 |
| 2 | 0,154 | 0,464 | 0,253 |
| 3 | 0,154 | 0,330 | 0,418 |
| 4 | 0,154 | 0,437 | 0,333 |
| 5 | 0,154 | 0,316 | 0,329 |
| Media | 0,154 | 0,386 | 0,330 |

Tabella 28. Valori di diffusività termica dei provini in PP COPO/BN stampati in 3D.

Dai risultati ottenuti (Tabella 27 e 28) si può vedere che al variare della tecnica di lavorazione dei provini, la diffusività termica del materiale rimane quasi invariata, anche se in generale quella dei provini 3D risulta essere leggermente inferiore. Nuovamente, come nel caso dei provini in Grafylon, la diffusività *in-plane* è risultata essere, per tutti i provini, più elevata di quella *cross-plane*. Ciò che in realtà ci si aspettava era un valore di conducibilità termica *in-plane* nei provini stampati in 3D maggiore di quello dei provini pressati. Ciò avrebbe dimostrato che gli step di filatura e stampaggio 3D, grazie all’applicazione di un flusso elongazionale, portano ad avere un’orientazione e

allineamento delle lamelle di BN nella direzione di stampa, ovvero nella direzione *in-plane*. Il fatto che ciò non si è verificato si può probabilmente spiegare col fatto che i provini stampati in 3D presentano una superficie non perfettamente liscia insieme ad un leggero *warping* e questo va ad influenzare negativamente sulle misure.

4. Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di riuscire a produrre un filamento e stampare tramite processo FFF delle formulazioni a base di PP COPO, per poi andare a paragonare le proprietà dei provini stampati in 3D con quelle dei provini stampati con una tradizionale pressa. In particolare, si sono utilizzati due diversi additivi, il nitrato di boro, per migliorare la conducibilità termica del polipropilene, e la Cloisite-20A, per conferire alla matrice polimerica maggiore resistenza al fuoco. Inoltre, lo stesso lavoro è stato svolto anche con due filamenti commerciali della Filoalfa, uno conduttivo termicamente a base di PLA additivato con grafene (Grafylon®3D) e l'altro autoestinguente a base di ABS (ABS V0).

Dai risultati ottenuti si possono trarre diverse considerazioni. Prima di tutto, dalle prove svolte sui provini in materiali commerciali, si è potuto facilmente dimostrare che in generale lo stampaggio in 3D, rispetto a quello a compressione, mantiene le funzionalità dovute alle cariche inserite nel materiale e anzi, in alcuni casi, porta addirittura ad avere un miglioramento rispetto al processo tradizionale. Dalle prove al cono calorimetrico dei provini in ABS V0 si è infatti visto che i provini 3D hanno una combustione più lenta con un picco massimo di HRR nettamente più basso. Dalle prove UL94 di *vertical burning* si è invece osservato come una diversa deposizione del materiale durante lo stampaggio 3D possa andare ad influenzare le proprietà del materiale. I provini in ABS V0 stampati con un pattern concentrico hanno infatti mostrato comportamento leggermente peggiore rispetto a quelli con pattern ± 45 o pressati.

Dalle prove all'hot disk svolte sui provini in Grafylon si è invece potuto dimostrare che lo stampaggio a compressione o in 3D, con pattern ± 45 , porta a uguali valori di conducibilità termica. Lo stampaggio 3D con pattern 0-90 porta invece a un peggioramento della conducibilità termica. Con le analisi al light flash si è poi anche potuto dimostrare come entrambi i provini stampati con la pressa o in 3D presentino maggiore conducibilità termica nella direzione *in-plane* rispetto a quella *cross-plane*.

Per quanto riguarda le due formulazioni a base di PP COPO, le analisi reologiche hanno dimostrato che l'aggiunta di BN o C-20A porta ad un aumento del comportamento non newtoniano della matrice polimerica e di conseguenza ad un più facile stampaggio tramite la stampante 3D. In particolare, l'aggiunta di queste cariche genera un aumento dello *yield stress* a bassi *shear rate* e un accentuato *shear thinning* a elevati *shear rate*. È quindi stato possibile filare i due compound e ottenere dei fili lisci superficialmente, di diametro costante e sezione sufficientemente circolare da poter essere utilizzati nella stampante 3D. Dalle prove al cono calorimetrico si è potuto osservare che l'aggiunta della Cloisite-20A porta a un notevole miglioramento della resistenza al fuoco del PP COPO. Inoltre, si è anche potuto osservare che i provini 3D sono caratterizzati da una più lenta combustione e da un pHRR nettamente più basso, rispetto ai provini pressati. Ciò dimostra che lo stampaggio 3D porta ad un allineamento e a una migliore disposizione delle cariche, che permette la formazione di uno strato di *char* più compatto e quindi dotato di migliori proprietà barriera. Le migliori proprietà dei provini stampati in 3D rispetto a quelli pressati si sono poi anche potute osservare nelle prove UL94 di *horizontal burning*. I provini 3D con pattern ± 45 hanno infatti tutti superato la prova, mentre quelli pressati no.

Dalle analisi sulla conducibilità termica risulta che il pattern di riempimento 0-90 dei provini 3D porta a una diminuzione notevole dei valori di conducibilità termica, mentre lo stampaggio con pattern ± 45 porta ad avere valori molto più simili a quelli dei provini pressati. Inoltre, in modo analogo al caso dei provini in Grafylon, la diffusività *in-plane* del materiale è risultata essere molto più elevata rispetto a quella *cross-plane*.

In conclusione, nonostante le difficoltà date dalla matrice polimerica, come la scarsa adesione e l'alto ritiro volumetrico, grazie all'aggiunta degli additivi, è stato possibile filare e stampare in 3D dei provini in PP COPO funzionalizzato, non al momento disponibili in commercio. Questi provini hanno poi mostrato proprietà paragonabili, e in alcuni casi migliori, ai provini stampati a compressione, dimostrando quindi che è possibile sviluppare e utilizzare con successo dei filamenti di polipropilene funzionalizzato nella stampa 3D.

Bibliografia

- [1] Rahim T. N. A. T., Abdullah A. M., and Md Akil H., 2019, Recent Developments in Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing of Polymers and Their Composites, *Polymer Reviews*, 59:4, 589-624. DOI: 10.1080/15583724.2019.1597883
- [2] Bertolino M., 2019, Sviluppo di formulazioni a base polipropilene con funzionalità di ritardo alla fiamma per stampa 3D. Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino.
- [3] Bernagozzi G., 2021, Sviluppo di formulazioni a base polipropilene contenenti cariche inorganiche per stampa 3D: studio del comportamento reologico e delle proprietà meccaniche. Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino.
- [4] Zhang, Z., Gao, X., 2022, Polypropylene Random Copolymer Based Composite Used for Fused Filament Fabrication: Printability and Properties. *Polymers*, 14, 1106. <https://doi.org/10.3390/polym14061106>
- [5] Bertolino M., Battezzore D., Arrigo R., Frache A., 2021, Designing 3D printable polypropylene: Material and process optimisation through rheology, *Additive Manufacturing*, 40, 101944.
- [6] Turner B. N., Strong R., Gold S., 2014, A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modelling, *Rapid Prototyping Journal*, 20(3), 192–204.
- [7] Guo R., Ren Z., Jia X., Bi H., Yang H., Ji T., Xu M., Cai L., 2019, *Preparation and Characterization of 3D Printed PLA-Based Conductive Composites Using Carbonaceous Fillers by Masterbatch Melting Method*, *Polymers*, 11, 1589. doi:10.3390/polym11101589
- [8] Aloqalaa Z., 2022, Electrically Conductive Fused Deposition Modeling Filaments: Current Status and Medical Applications. *Crystals*, 12, 1055. <https://doi.org/10.3390/cryst12081055>
- [9] Roudný P., Syrový T., 2022, Thermal conductive composites for FDM 3D printing: A review, opportunities and obstacles, future directions, *Journal of Manufacturing Processes*, 83, 667–677.
- [10] Jiang J., Yang S., Li L., Bai S., 2020, High thermal conductivity polylactic acid composite for 3D printing: Synergistic effect of graphene and alumina, *Polymers for Advanced Technologies*, 31, 1291–1299. DOI: 10.1002/pat.4858
- [11] Jing J., Chen Y., Shi S., Yang L., Lambin F., 2020, Facile and scalable fabrication of highly thermal conductive polyethylene/ graphene nanocomposites by combining solid-state shear milling and FDM 3D-printing aligning methods, *Chemical Engineering Journal*, 40, 126218.

- [12] Liu J., Li W., Guo Y., Zhanga H., Zhang Z., 2019, Improved thermal conductivity of thermoplastic polyurethane via aligned boron nitride platelets assisted by 3D printing, *Composites Part A*, 120, 140–146.
- [13] Guo Y., Chang C., Halada G., Cuiffo M.A., Xue Y., Zuo X., Pack S., Zhang L., He S., Weil E., Rafailovich M.H., Engineering flame retardant biodegradable polymer nanocomposites and their application in 3D printing, *Polymer Degradation and Stability*, 137, 205-215.
- [14] Geoffroy L., Samyn F., Jimenez M., Bourbigot S., 2019, Additive manufacturing of fire-retardant ethylene-vinyl acetate, *Polymers for Advanced Technologies*, 30, 1878-1890.
- [15] Vahabi H., Laoutid F., Mehrpouya M., Saeb M.R., Dubois P., 2021, Flame retardant polymer materials: An update and the future for 3D printing developments, *Materials Science & Engineering R*, 144, 100604.
- [16] Mills D.K., Jammalamadaka U., Tappa K., Weisman J., Studies on the cytocompatibility, mechanical and antimicrobial properties of 3D printed poly(methyl methacrylate) beads, *Bioactive Materials*, 3, 157-166.
- [17] Vidakis N., Petousis M., Velidakis E., Liebscher M., Tzounis L., 2020, Three-Dimensional Printed Antimicrobial Objects of Polylactic Acid (PLA)-Silver Nanoparticle Nanocomposite Filaments Produced by an In-Situ Reduction Reactive Melt Mixing Process, *Biomimetics*, 5, 42.
- [18] Fang H., Bai S., Wong C.P., 2016, “White graphene” – hexagonal boron nitride based polymeric composites and their application in thermal management, *Composites Communications*, 2, 19–24.
- [19] Gonzalez-Ortiz D., Salameh C., Bechelany M., Miele P., 2020, Nanostructured boron nitride-based materials: synthesis and applications, *Materials Today Advances*, 8, 100107.
- [20] Jomon J., Elssa G., Prakashan H., Sabu T., Saithalavi A., 2020, An overview of boron nitride based polymer nanocomposites, *Journal of Polymer Science*, 58, 3115–3141.
- [21] Xu C., Miao M., Jiang X., Wang X., 2018, Thermal conductive composites reinforced via advanced boron nitride nanomaterials, *Composites Communications*, 10, 103–109.
- [22] Xiong S., Fu P., Zou Q., Chen L., Jiang M., Zhang P., Wang Z., Cui L., Guo H., Gai J., 2021, Heat Conduction and Antibacterial Hexagonal Boron Nitride/ Polypropylene Nanocomposite Fibrous Membranes for Face Masks with Long-Time Wearing Performance, *ACS Applied. Materials & Interfaces*, 13, 196–206.
- [23] Li J., Leng J., Jiang Y., Zhang J., 2021, Experimental characterization of 3D printed PP/h-BN thermally conductive composites with highly oriented h-BN and the effects of filler size, *Composites Part A*, 150, 106586.

- [24] Frache A., 2022, Nanocomposites as fire retardant additives, *Corso di Degradazione e riciclo dei materiali polimerici*, Politecnico di Torino.
- [25] Qin H., Zhang S., Zhao C., Hu G., Yang M., 2005, Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene, *Polymer*, 46, 8386–8395
- [26] Boron Nitride - Sigma Aldrich: <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/255475>, Gennaio 2023.
- [27] Cloisite-20A - BYK: <https://www.byk.com/en/products/additives-by-name/cloisite-20-a>, Gennaio 2023.
- [28] Sito web FILOALFA®: <https://www.filoalfa3d.com/it/>, Gennaio 2023
- [29] Sito web ThermoFisher Scientific™: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-7600#/567-7600>, Gennaio 2023
- [30] Sito web Felfil Evo: <https://felfil.com/it/shop/bundle-felfil-evo-spooler/?v=5ea34fa833a1>, Gennaio 2023
- [31] Sito web Roboze: <https://www.roboze.com/it/stampanti-3d/production-series/>, Gennaio 2023
- [32] ASTM D3801-20a Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position, Active Standard (Latest Version), Last Updated September 11, 2020, <https://compass.astm.org/document/?contentCode=ASTM|D3801-20A|en-US>, Gennaio 2023.
- [33] ASTM D635 Standard Test Method for Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position, Active Standard (Latest Version), Last Updated July 12, 2022, <https://www.astm.org/d0635-22.html>, Gennaio 2023.
- [34] ISO 5660-1:2015 Reaction-to-fire tests — Heat release, smoke production and mass loss rate — Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement), Active Standard, Last Reviewed and Confirmed in 2020, <https://www.iso.org/standard/57957.html>, Gennaio 2023.
- [35] ISO 22007-2 Plastics - Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity - Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method, Last Updated 2022, <https://www.iso.org/standard/81836.html>, Gennaio 2023
- [36] Sito web Hot Disk Instruments: <https://www.hotdiskinstruments.com/>, Gennaio 2023
- [37] Nazeer F., Ma Z., Xie Y., Gao L., Malik A., Khan M.A., Wang F., Li H., 2019, A novel fabrication method of copper-reduced graphene oxide composites with highly aligned reduced graphene oxide and highly anisotropic thermal conductivity, *RSC Adv.*, 9, 17967.
- [38] Arrigo R., Frache A., 2022, FDM Printability of PLA Based-Materials: The Key Role of the Rheological Behavior, *Polymers*, 14, 1754.