



**Politecnico
di Torino**

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

**Sviluppo di compositi polimerici con
proprietà di conducibilità termica per
stampa 3D**

Relatore

prof. Frache Alberto

Candidato

Benedetti Gloria

Marzo 2025

Indice

Introduzione.....	2
1. Stato dell'arte	3
1.1. <i>Tecnica FDM applicata ai polimeri.....</i>	3
1.1.1. <i>Limiti della tecnica</i>	4
1.1.2. <i>Materiali.....</i>	6
1.2. <i>Polimeri conduttivi termici stampati 3D</i>	8
1.2.1. <i>Il polipropilene nella stampa 3D</i>	8
1.2.2. <i>Tecnica FDM applicata ai polimeri caricati.....</i>	10
1.2.3. <i>Nitruro di boro.....</i>	17
2. Materiali e Metodi	19
2.1. <i>Materiali utilizzati</i>	19
2.1.1. <i>Polipropilene</i>	19
2.1.2. <i>Talco.....</i>	19
2.1.3. <i>Nitruro di boro.....</i>	20
2.2. <i>Strumenti impiegati per la produzione dei provini</i>	22
2.2.1. <i>Estrusione e compounding – Estrusore bivate co-rotante</i>	22
2.2.2. <i>Forno elettrico a muffola</i>	26
2.2.3. <i>Produzione dei provini a compressione – Pressa a piani caldi.....</i>	27
2.2.4. <i>Produzione del filo per stampa 3D – Felfil-evo</i>	28
2.2.5. <i>Stampa 3D – FlashForge Creator 3 Pro & software Simplify3D.....</i>	33
2.3. <i>Strumenti impiegati per la caratterizzazione dei provini</i>	40
2.3.1. <i>Caratterizzazione reologica – Reometro rotazionale.....</i>	40
2.3.2. <i>Caratterizzazione termica – DSC e Hot Disk.....</i>	41
2.3.3. <i>Caratterizzazione meccanica – Dinamometro</i>	45
2.3.4. <i>Caratterizzazione morfologica, topografica e composizionale – SEM.....</i>	46
3. Risultati e discussione	48
3.1. <i>Caratterizzazione dei compound.....</i>	48

3.1.1. DSC	48
3.1.2. Reologia.....	49
3.1.3. Analisi SEM.....	51
3.2. Caratterizzazione dei filamenti per stampa 3D	57
3.3. Stampa 3D.....	63
3.4. Conducibilità termica	77
3.5. Prove meccaniche.....	80
4. Conclusioni	92
Bibliografia.....	94

Introduzione

Il presente lavoro di tesi è incentrato sullo sviluppo di materiali compositi polimerici a matrice polipropilenica (PP) termicamente conduttivi e processabili tramite tecnica di *Fused Deposition Modeling* (FDM). In particolare, l'obiettivo è stato ottimizzarne in modo congiunto le proprietà termiche e meccaniche, attraverso la modulazione accurata dei parametri di stampa, della composizione chimica e della configurazione dei provini 3D. La motivazione alla base di questa ricerca risiede in una complessa interazione di fattori di natura tecnologica, economica e applicativa.

La tecnologia FDM, più comunemente nota come *Stampa 3D*, appartiene alla branca di tecnologie che vanno sotto il nome di *Additive Manufacturing* (AM), in cui la costruzione di oggetti tridimensionali avviene mediante l'aggiunta di materiale strato su strato, a partire da un modello digitale 3D. Tale tecnologia offre una serie di vantaggi significativi rispetto ai metodi di produzione tradizionali, tra cui libertà di progettazione, prototipazione rapida, costi contenuti e riduzione di scarti materiali. Parallelamente, il PP è una delle materie plastiche più prodotte e utilizzate al mondo, grazie al suo basso costo, alla buona processabilità, alla resistenza chimica ed alle discrete proprietà meccaniche. Tuttavia, il suo impiego nella tecnologia FDM è ancora limitato a causa delle sfide legate alla sua natura semi-cristallina, che comporta elevato ritiro, deformazione (*warping*) e scarsa adesione alla piattaforma in fase di stampa. Superare queste limitazioni permetterebbe di estendere l'uso del PP anche in questo ambito, aprendo nuove opportunità applicative e sfruttando i suoi vantaggi economici.

In secondo luogo, in numerosi settori industriali, come l'elettronica, l'automotive, l'aerospaziale e l'energetico, sta diventando sempre più urgente la necessità di sviluppare materiali leggeri e al contempo funzionali. In particolare, la necessità di gestire efficacemente il calore, generato ad esempio da dispositivi elettronici e altre applicazioni ingegneristiche, ha portato a una crescente richiesta di materiali con elevate proprietà di conducibilità termica. In commercio esistono già filamenti polimerici funzionalizzati per FDM, ma questi sono prevalentemente realizzati con materiali intrinsecamente più facili da stampare in quanto amorfi, come PLA, PA e ABS.

Sulla base dei risultati di precedenti lavori di tesi, il presente elaborato si propone di superare questi limiti, concentrandosi sulla funzionalizzazione termica del PP e sulla conseguente produzione di provini 3D conduttivi e meccanicamente resistenti. Per ottimizzare il compromesso tra conducibilità termica e proprietà meccaniche, è stato adottato un approccio che prevede l'uso combinato, nello stesso provino, di strati di due diversi compound a base PP copolimero (COPO): uno termicamente conduttivo (con nitrato di boro, BN) e l'altro con buone proprietà meccaniche (con talco). La scelta del PP COPO (copolimero di polipropilene e polietilene) come matrice, rispetto al PP omopolimero, è motivata dalla sua minore cristallinità e conseguente ridotta tendenza al *warping*. Il BN è stato scelto per le sue elevate proprietà di conduzione termica, mentre il talco per incrementare rigidità e resistenza meccanica.

L'elaborato si articola in tre sezioni principali. Inizialmente verrà presentata la tecnica FDM, con un'analisi approfondita delle problematiche connesse all'impiego del PP come materiale di base dei filamenti per stampa 3D; verrà inoltre presentata una panoramica attuale dei compositi polimerici funzionalizzati e processabili tramite stampa 3D. Successivamente, si procederà con la descrizione dettagliata dei materiali e degli strumenti utilizzati durante l'intero processo sperimentale. Infine, l'ultima sezione sarà dedicata alla presentazione e discussione dei risultati ottenuti.

1. Stato dell'arte

Questo capitolo si pone l'obiettivo di esporre i concetti teorici che stanno alla base del presente lavoro di tesi e di descrivere i principali traguardi raggiunti finora dalla comunità scientifica nell'ambito della tecnica di *Fused Deposition Modeling* (FDM) applicata ai compositi polimerici. In particolare, verranno illustrati il principio della tecnica ed i polimeri tradizionalmente impiegati, dettagliando limiti e vantaggi rispetto ad altri processi produttivi [1].

Avvalendosi dei risultati di vari articoli e precedenti lavori di tesi [2][3][4], seguirà la descrizione del comportamento del polipropilene (PP) nel processo FDM e di vari esempi di compositi polimerici stampati 3D. L'attenzione sarà rivolta principalmente verso le proprietà di conduzione termica di polimeri stampati 3D e sugli effetti che il processo FDM comporta sulla loro funzionalità.

1.1. Tecnica FDM applicata ai polimeri

La "Modellizzazione a deposizione fusa" (*Fused Deposition Modeling* – FDM), brevettata nel 1989 da Stratasys Inc. e conosciuta anche come "Fabbricazione di filamenti fusi" (*Fused Filament Fabrication* – FFF), è un metodo di produzione additiva compatibile con i materiali polimerici che trova ormai applicazione in molteplici ambiti: dal biomedicale all'edilizia, dall'elettronica all'automotive e all'aerospaziale, ma anche più comunemente l'oggettistica. La semplicità di funzionamento ed il basso costo di materiali e strumentazione richiesti ne garantiscono infatti l'impiego in ambito industriale per la prototipazione rapida e la produzione a basso volume, con i minimi scarti di materiale [1]. La Figura 1.1 mostra una rappresentazione schematica dell'apparato strumentale previsto dalla tecnica.

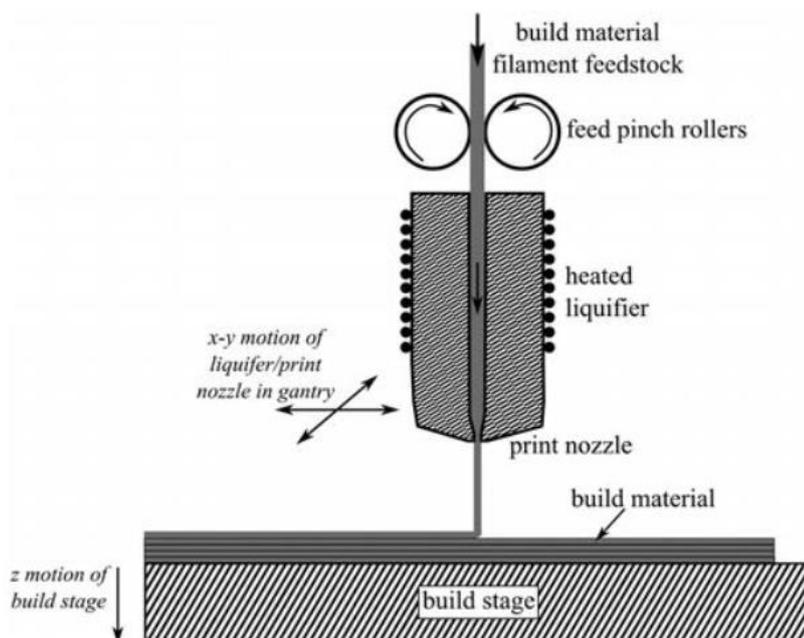


Figura 1.1 – Rappresentazione schematica dell'apparato strumentale della tecnica FDM. [5]

Si tratta di una tecnologia di stampa 3D in cui un filamento continuo di polimero termoplastico proveniente da una bobina alimenta un estrusore (*heated liquifier*) che lo riscalda, fonde ed estrude attraverso un ugello (*print nozzle*), tipicamente circolare e di diametro pari a 0,4mm o 0,6mm. Il filamento utilizzato in alimentazione, caratterizzato da un diametro di 1,75mm o 3mm, viene trascinato nell'estrusore tramite un meccanismo a rulli di presa controrotanti (*feed pinch rollers*), eventualmente caratterizzati da superficie scanalata per aumentarne l'attrito e l'azione trainante. Seguendo il disegno 3D appositamente progettato tramite software CAD, l'estruso viene depositato sul letto di stampa (*build stage*) o sui filamenti di materiale precedentemente depositati (*build material*), dove raffredda e solidifica. Muovendosi lungo il piano xy orizzontale, la testina (costituita da estrusore e ugello) permette la stampa del singolo strato dell'oggetto in produzione; al completamento di ogni layer, il piatto di stampa si abbassa automaticamente lungo la direzione z, in relazione allo spessore dello strato appena ultimato. Strato dopo strato, si ottiene dunque l'oggetto stampato 3D. [5]

La termoplasticità del filamento polimerico è uno dei requisiti fondamentali alla base della tecnica FDM, perché permette ai fili estrusi adiacenti di fondersi insieme durante la stampa, per poi solidificare a temperatura ambiente a processo concluso. [1]

Nello stampaggio 3D la regolazione dei parametri di processo risulta uno step fondamentale per minimizzare la percentuale di vuoti (in uno stesso strato o tra strati adiacenti) e dunque garantire prodotti dalle prestazioni meccanico-strutturali e dalla qualità superficiale massimizzate. Tra i principali parametri di stampa che incidono su questo aspetto ci sono: la temperatura di estrusione, la temperatura della piattaforma, il pattern di riempimento, lo spessore e la larghezza del filamento; questi vengono impostati tramite appositi software, che creano file di formato ".gcode" leggibili dalla stampante, ed opportunamente ottimizzati in relazione al materiale utilizzato ed all'oggetto da realizzare. [1]

Tra le tecniche AM, la modellizzazione a deposizione fusa costituisce l'opzione più diffusa e sviluppata per la produzione di oggetti 3D, dalle dimensioni relativamente ridotte e dalla forma completamente customizzabile, eventualmente complessa. Basso costo, semplicità e rapidità di processo rappresentano i principali vantaggi della tecnica; parallelamente, le scarse proprietà meccaniche impartite dalla struttura stratificata anisotropa, la bassa finitura superficiale ed il numero circoscritto di polimeri processabili costituiscono gli svantaggi che ne limitano le applicazioni alla prototipazione, ma che, allo stesso tempo, forniscono i punti di spunto per la ricerca e lo sviluppo di nuove soluzioni. In particolare, negli ultimi anni gli sforzi della comunità scientifica si sono concentrati verso la fabbricazione e l'ottimizzazione di filamenti in materiali non convenzionali, con l'obiettivo di estendere il portfolio di polimeri processabili tramite stampa 3D, aumentare le proprietà meccaniche degli oggetti stampati e impartirgli funzionalità tramite l'aggiunta di specifiche cariche. [1]

1.1.1. Limiti della tecnica

Come accennato, il principale limite della tecnica FDM risiede nello scarso livello prestazionale meccanico degli oggetti stampati, caratterizzati da bassi valori di resistenza e rigidità a causa della

struttura stratificata anisotropa che li caratterizza. La principale causa delle basse proprietà meccaniche è da ricercare nelle porosità che si possono formare tra i filamenti depositati su uno stesso strato oppure tra i layer adiacenti del pezzo stampato. A tal proposito, per minimizzarne il contenuto, è fondamentale ottimizzare i parametri di processo, quali spessore, larghezza e velocità di deposizione dell'estruso. Inoltre, la presenza di vuoti, favorita da gradienti di temperatura marcati tra layer successivi, può comportare distorsione inter-layer e, a processo concluso, la delaminazione del pezzo. Durante la solidificazione, infatti, insorgono nell'oggetto delle sollecitazioni interne legate al ritiro volumetrico; se questo è molto elevato, oppure se l'adesione del pezzo alla piattaforma è scarsa, il pezzo inizierà a deformarsi in corrispondenza del perimetro o degli angoli ed a staccarsi dal piatto (*warping*), compromettendo l'intero processo di stampa (Figura 1.2) [1]. Per minimizzare tali effetti, come verrà più dettagliatamente descritto nel paragrafo 1.1.2, si può optare per:

- la riduzione della cristallinità e del ritiro volumetrico del polimero, tramite aggiunta di cariche;
- il miglioramento dell'adesione del manufatto al piatto di stampa, tramite minimizzazione dei gradienti termici tra piattaforma ed estruso depositato oppure tramite l'utilizzo di specifiche colle;
- l'ottimizzazione dei parametri di processo e la minimizzazione dei vuoti. [6]

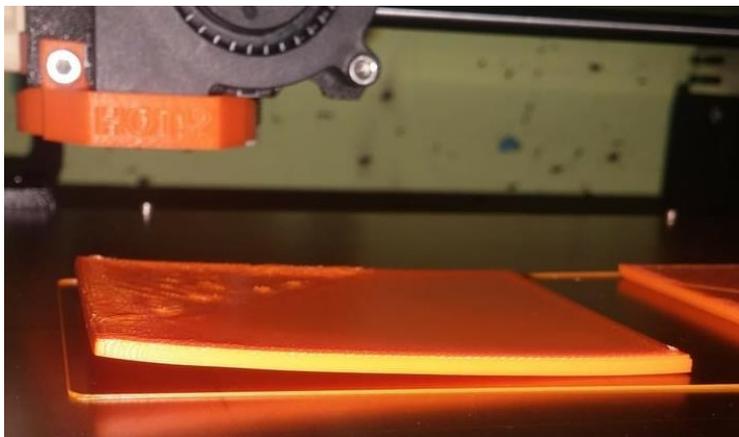


Figura 1.2 – Fenomeno di warping. [7]

La precisione di riempimento e la qualità superficiale dei pezzi sono altri limiti intrinseci del metodo FDM.

In particolare, la qualità dei pezzi stampati 3D dipende fortemente, oltre che dalla stampabilità del materiale impiegato, dall'uniformità del flusso di estruso, e quindi dalla qualità del filo d'alimentazione. Quest'ultimo, infatti, per garantire la deposizione omogenea di materiale con spessore e larghezza pari a quelli impostati in fase di progettazione, deve possedere lungo tutta la sua lunghezza una superficie il più liscia possibile, una sezione circolare e un diametro il più costante possibile e pari a 1,75mm, con tolleranza $\pm 0,1$ mm. Se il filo non rispecchia questi requisiti, il pezzo 3D finale sarà difettoso e presenterà vuoti; un filo non ottimizzato può comportare anche problemi nel sistema di trazione a rulli, che potrebbe incepparsi durante la stampa, o problemi di ostruzione dell'ugello di estrusione. [5]

Imprecisioni e difetti estetici possono incorrere anche a causa del limite di risoluzione del metodo, pari a 50-200 μm [1]. Questo valore è principalmente dettato dal rigonfiamento dell'estruso (*die swelling*) e dalla progettazione a linee rette ed a strati degli oggetti da stampare. L'effetto di rigonfiamento è legato al comportamento reologico dei materiali polimerici e comporta l'espansione dell'estruso in uscita dall'ugello, che dunque risulta avere un diametro maggiore rispetto a quello effettivo dell'ugello. Il rapporto di rigonfiamento nei processi FDM è compreso tra 1,05 e 1,3. [5] La deposizione a strati, invece, determina lungo l'altezza dei pezzi 3D il cosiddetto "effetto scala" (*staircase effect*) [8], i cui gradini discreti sono particolarmente visibili lungo i profili inclinati o le superfici curve degli oggetti. In fase di progettazione CAD, una tassellazione fine e dettagliata del disegno 3D – cioè una scomposizione della superficie del disegno 3D con poligoni molto piccoli – potrebbe in parte risolvere questo problema, perché il processo di stampa riprodurrebbe più gradualmente e senza spigoli netti la forma dell'oggetto; tuttavia, in tal caso, il tempo computazionale e il tempo di processo aumenterebbero molto.

La rugosità superficiale può essere migliorata diminuendo lo spessore del singolo strato, al costo però di un maggiore tempo di costruzione del pezzo. In alternativa, si può optare per la sottoposizione dei pezzi 3D ad operazioni di finitura post-lavorazione, quali abrasione meccanica, trattamenti chimici, *annealing*, trattamenti laser o che utilizzano ultrasuoni [8].

La Figura 1.3 illustra alcune delle problematiche citate.

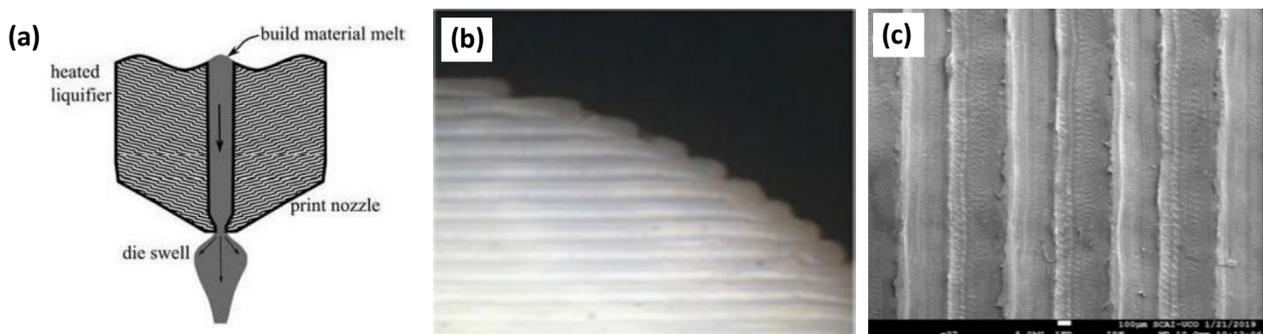


Figura 1.3 – a) Rappresentazione schematica del fenomeno di die swelling [5]; b) Effetto scala lungo l'altezza di un pezzo stampato 3D [8]; c) Vista dall'alto della rugosità superficiale in un pezzo 3D [8].

1.1.2. Materiali

I materiali tradizionalmente utilizzati nel processo FDM sono polimeri termoplastici amorfici sotto forma di filamenti raccolti in bobine; i più comuni sono il PLA (acido polilattico), biodegradabile ed economico, e l'ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene), più resistente e duraturo rispetto al primo. Ormai è diffusa anche la stampa di oggetti in PS (polistirene), PC (policarbonato), PA (poliammide), PETG (polietilene tereftalato modificato con glicole) e TPU (poliuretano termoplastico) [2]. Al fine di stampare oggetti 3D meccanicamente più performanti, negli ultimi anni la ricerca si è concentrata verso l'estensione del range dei materiali utilizzabili, sviluppando diversi compositi, funzionalizzati con specifiche cariche per impartire proprietà antibatteriche, di conduzione, ritardo alla fiamma, etc.

Tuttavia, esistono pochi studi riguardo l'utilizzo di polimeri semi-cristallini nella produzione FDM. Questo aspetto è dovuto all'alto coefficiente di ritiro volumetrico da loro mostrato in fase di solidificazione, causato dall'elevato grado di cristallinità che li caratterizza. La bassa stabilità dimensionale che ne deriva rende molto difficoltose le operazioni di filatura e di stampaggio 3D. Al contrario, i polimeri amorfi sono più facilmente filabili e stampabili, in quanto incapaci di cristallizzare: al raffreddamento, la distribuzione random-coil delle loro macromolecole viene mantenuta, permettendo ai fusi polimerici di solidificare senza incorrere in una diminuzione netta del volume specifico e quindi in fenomeni di warping durante la stampa 3D. [5] [9]

Tra i requisiti fondamentali che il materiale da processare deve rispettare tramite tecnica FDM ricade quello della termoplasticità, in modo da permettere ai fili estrusi adiacenti di fondere e solidificare insieme, formando un pezzo massivo. [5]

Indipendentemente dal polimero utilizzato in alimentazione della stampante FDM, un'altra proprietà che il materiale deve necessariamente possedere è che esso sia filabile. Come precedentemente sottolineato, il filamento da utilizzare in alimentazione della stampante 3D, caratterizzato da un diametro standard di $(1,75 \pm 0,1)$ mm, deve rispettare alcuni requisiti geometrici, quali circolarità della sezione e costanza del diametro, e di qualità superficiale. Se il filamento di materiale risulta irregolare e ruvido, la qualità di stampa del pezzo 3D sarà insufficiente. La ricerca dei parametri di processo ottimali è strettamente correlata al materiale utilizzato e risulterà più o meno semplice in base alla stabilità dimensionale mostrata in fase di raffreddamento. [6]

Un altro aspetto fondamentale da considerare e conoscere nella valutazione della stampabilità di un materiale è il suo comportamento reologico. Per essere adatto al processo FDM, infatti, il polimero deve mostrare comportamento non-newtoniano di *shear-thinning*: all'aumentare della velocità di deformazione di taglio impartita, la viscosità del polimero diminuisce, facilitando il flusso dell'estruso durante il processo di stampa. È richiesta anche la presenza di *yield stress* a basse frequenze, per evitare perdite di materiale dall'ugello durante gli spostamenti dell'estrusore o a fine processo (*oozing*) e garantire il mantenimento della forma dei filamenti appena depositati sul piatto di stampa, ancora allo stato semi-liquido. Inoltre, affinché non si verifichi il fenomeno di *buckling* del filamento in alimentazione (Figura 1.4), il materiale deve essere caratterizzato da un valore E/η (rapporto tra il modulo elastico e la viscosità apparente del fuso) maggiore di un valore critico compreso tra 3 e $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Tale tipologia di instabilità si verifica quando il tratto di filo spinto nell'estrusore e sottostante ai rulli di trazione viene sottoposto ad una compressione elevata, che supera un certo limite critico e provoca la deformazione del filo. [5]

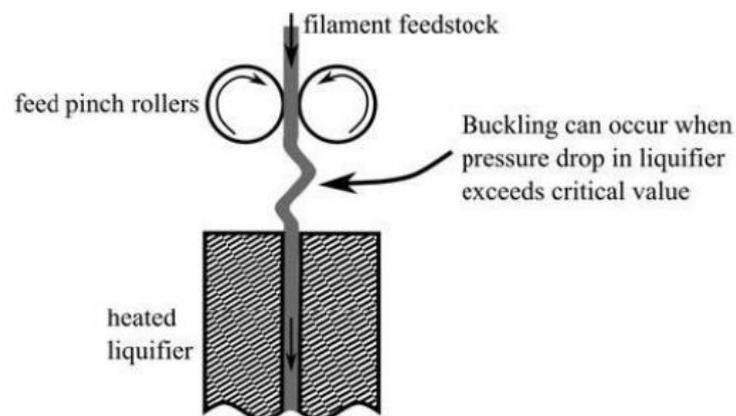


Figura 1.4 – Fenomeno di buckling nel filamento in alimentazione della stampante FDM. [5]

1.2. Polimeri conduttivi termici stampati 3D

Come discusso nei paragrafi precedenti, il mercato dei prodotti polimerici utili per stampa 3D è ancora oggi abbastanza limitato: a causa dei limiti meccanici e dei costi che ne impediscono la produzione di massa, essi sono sfruttati per lo più come prototipi concettuali, e non come componenti funzionali. La stampa 3D di compositi polimerici risolve in parte questo problema, combinando la matrice polimerica ad un rinforzante o ad una carica funzionale, quali particelle, fibre e nanofiller, e permettendone l'applicazione in diversi campi, come quello biomedicale, aerospaziale e dell'elettronica [9].

In particolare, questo lavoro di tesi si concentra sui polimeri conduttivi termici stampati 3D. Si tratta di compositi ottenuti tipicamente introducendo nella matrice polimerica un filler termicamente conduttivo; i filler più utilizzati sono materiali carboniosi o ossidi metallici. Le principali applicazioni ricadono nel campo dell'elettronica leggera, ad esempio come *heat exchangers*. Per conferire conducibilità termica ad una matrice polimerica isolante è necessario aggiungere una concentrazione critica di filler, tale da indurre nella matrice la formazione di un reticolo percolativo, con contatto tra le particelle di filler conduttivo. Tuttavia, il raggiungimento di proprietà termiche conduttive sufficientemente elevate tramite la sola aggiunta di filler sferici implicherebbe l'utilizzo di elevate quantità di carica e risulterebbe problematica sotto diversi punti di vista, quali comportamento meccanico e processabilità. Per risolvere tali problemi, la strategia adottata negli ultimi anni da sempre più ricercatori consiste nell'abbinare sinergicamente l'azione di filler altamente conduttivi e anisotropi, caratterizzati da alti valori di *aspect ratio*, con l'allineamento indotto sulle cariche dal processo FDM. Così facendo, vengono prodotti compositi polimerici stampati 3D con proprietà termiche. [9]

Il presente lavoro sperimentale di tesi ha come scopo primario lo sviluppo tramite stampa 3D di compositi polimerici termicamente conduttivi, sfruttabili in eventuali applicazioni di elettronica, e lo studio degli effetti impartiti dal processo FDM sulle loro proprietà. Accoppiando i compositi conduttivi prodotti con un materiale dotato di prestazioni meccaniche, sono state poi prodotte strutture 3D "combinare", al fine di rinforzare i provini 3D conduttivi e di minimizzare i quantitativi/costi della carica funzionale impiegata, senza però intaccare le proprietà di conduzione termica.

1.2.1. Il polipropilene nella stampa 3D

Il polipropilene (PP), polimero termoplastico semicristallino appartenente alla classe delle poliolefine, è un materiale che non ricade tra quelli tradizionalmente impiegati nel processo FDM, nonostante i numerosi vantaggi che gli garantiscono il primato d'impiego in diverse applicazioni e settori. Infatti, nonostante il basso costo, resistenza all'impatto, stabilità termica, inerzia chimica, resistenza all'idrolisi ed all'umidità, il suo utilizzo nell'additive manufacturing è ancora molto limitato. Tuttavia, proprio a causa delle potenzialità che il PP offre, negli ultimi anni la ricerca si sta gradualmente concentrando sullo studio delle condizioni di stampa 3D di compositi a base PP [10].

Ad ostacolarne la processabilità tramite tecnica FDM è principalmente la natura isotattica semicristallina, da cui derivano l'elevato ritiro volumetrico e l'instabilità dimensionale in fase di raffreddamento. Questi aspetti si manifestano durante la filatura e la stampa 3D dei pezzi sotto forma di deformazioni, distorsioni e distacco dalla piattaforma di stampa, compromettendo l'esito delle operazioni. Inoltre, durante la filatura del materiale, gli effetti di deformazione sono accentuati dal sistema di ventole; questo, inducendo il raffreddamento lungo una direzione preferenziale, potrebbe infatti comportare ritiro differenziale lungo la sezione dell'estruso e quindi ovalità della sezione del filamento, aspetto problematico in fase di stampa. Per tutte queste ragioni, durante i mesi di lavoro sperimentale è stata rivolta particolare attenzione alla filatura dei vari materiali. [6]

In Figura 1.5 viene mostrato l'andamento del volume specifico relativo del PP in funzione della temperatura.

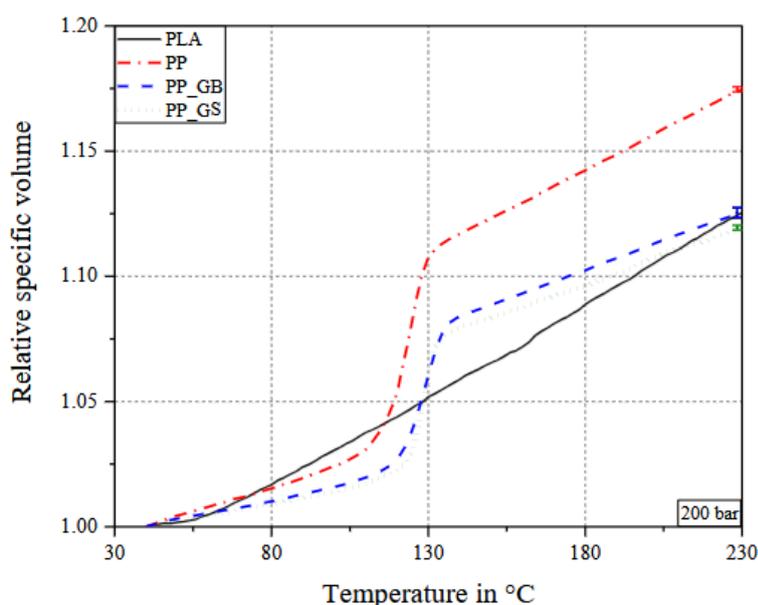


Figura 1.5 – Andamento del volume specifico relativo di polimeri amorfi e semicristallini in funzione della temperatura. [10]

Polimeri amorfi convenzionali per processo FDM, come il PLA, non mostrano nette zone di cristallizzazione: al raffreddamento, il ritiro volumetrico subito dal polimero è relativamente basso ed omogeneo. I polimeri semicristallini, invece, caratterizzati da percentuali di cristallinità comprese tra il 15 e l'80% a seconda della struttura molecolare e della velocità di raffreddamento applicata, possono mostrare valori di ritiro volumetrico elevati. In particolare, il PP mostra una diminuzione netta del proprio volume specifico e, considerando il caso riportato in Figura 1.5, un ritiro volumetrico pari al 17,5% raffreddando da 230°C a 40°C. Caricando il PP con opportune quantità di riempitivi, si nota l'attenuazione della tendenza a ritirare, perché viene limitata la tendenza delle macromolecole a riordinarsi e quindi viene diminuita la frazione cristallina del polimero. [10]

Oltre all'aggiunta di cariche, la diminuzione di cristallinità e quindi l'attenuazione dei problemi di deformazione associati al ritiro volumetrico del polimero semicristallino possono essere favorite utilizzando copolimeri e blend polimerici [6]. Ad esempio, nel caso specifico del PP, un precedente lavoro di tesi [2] ha mostrato come il copolimero statistico PP-PE sia più facilmente stampabile

rispetto al relativo omopolimero. Altri lavori, ad esempio quello di Spoerk et al. [11], hanno combinato gli effetti della copolimerizzazione e dei filler inorganici per ridurre il fenomeno del *warping* e parallelamente aumentare le proprietà meccaniche del materiale; in particolare, la matrice di PP-PE è stata caricata con particelle di perlite sferica espansa.

Il comportamento reologico del PP rappresenta un ulteriore ostacolo alla sua processabilità tramite tecnica FDM. Infatti, il polimero mostra a bassi shear rate un tipico comportamento newtoniano, con largo plateau, non rispettando dunque i requisiti reologici di un tipico materiale processabile tramite FDM. In condizioni di zero-shear, infatti, l'assenza di shear thinning e di uno yield stress elevato potrebbe comportare *oozing* del materiale oppure instabilità e perdita di forma dell'estruso dopo esser stato depositato sul piatto di stampa [6]. Si aggiungono i problemi di buckling e di die swelling, precedentemente descritti nel paragrafo 1.1.2. Anche in questo caso, per risolvere tali problemi si valuta l'aggiunta di cariche inorganiche, ad esempio il talco [2].

A fronte dei risultati ottenuti in precedenti lavori di tesi che ne hanno dimostrato i benefici apportati in termini di stampabilità e di proprietà meccaniche, nel presente lavoro di tesi una matrice di copolimero statistico PP-PE, chiamato "PP COPO", è stata dunque caricata con talco [2][3].

Infine, il PP mostra adesione molto bassa verso qualsiasi altro materiale diverso da sé stesso, a causa dell'elevato valore di tensione superficiale. Questo problema, combinato con quello del ritiro volumetrico, rende necessario l'impiego di un piatto di stampa con superficie in PP, da riscaldare opportunamente in fase di stampa. Per evitare il distacco precoce del materiale è anche consigliabile l'utilizzo di una colla specifica per PP. [4] [6]

1.2.2. *Tecnica FDM applicata ai polimeri caricati*

Negli ultimi anni è progressivamente aumentata l'attenzione verso lo sviluppo di compositi polimerici funzionalizzati e processabili tramite tecniche FDM. Citando qualche esempio caratteristico presente in letteratura, in questo paragrafo viene fornita una breve descrizione delle principali categorie in cui questi materiali funzionali si suddividono.

La Figura 1.7 riporta un elenco dei principali compositi polimerici prodotti via FDM, specificando le corrispondenti proprietà anisotrope funzionali. In particolare, in questi materiali viene sfruttata l'azione sinergica del processo di stampa 3D e l'inserimento di filler orientati o di porosità a gradiente per impartire proprietà direzionali di rinforzo, conduzione termica o elettrica e drug delivery. [12]

Per lo sviluppo di compositi polimerici funzionalizzati, è stata osservata una certa tendenza degli studi presenti in letteratura a prediligere la strategia dell'impiego di filler con alti valori di rapporto di forma (*aspect ratio*) e del loro orientamento tramite tecnica FDM lungo la direzione di stampa, di cui si mostra una rappresentazione schematica in Figura 1.8. [12] [13]

Anisotropic strategy		Materials ^{a)}	Anisotropic properties	Functionalities/Applications
Shear-induced alignment		Liquid crystal polymers	Mechanical anisotropy	Biomedical implants
		Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)/Thermoplastic polyurethane (TPU)	Mechanical and surface texture anisotropies	Surface texturing
		1) Carbon fibers (CFs), graphite flakes, silver flakes, or silver spheroids /Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS); 2) Graphite flakes/Polyamide 6 (PA6), maleic anhydride grafted polyethylene (1-octene), and polystyrene (PS) blends	Thermal anisotropy	Thermal conduction
		1) CFs/Polyamide 12 (PA12); 2) CFs/Polypropylene (PP); 3) Lignin/CFs/PA12	Mechanical and thermal anisotropies	Mechanical enhancement and thermal conduction
		CFs/Conductive silicon rubber	Electrical anisotropy	Strain sensors
		Barium titanate nanofibers/Polyvinylidene fluoride	Dielectric anisotropy	Capacitors
Continuous fiber alignment		CFs/Polyether-ether-ketone (PEEK)	Mechanical and thermal anisotropies	Mechanical enhancement and thermal conduction
		CNT yarns/Ultem1010	Electrical anisotropy	Strain sensors
		Polyacrylonitrile (PAN)-based CFs/Poly(lactic acid) (PLA)	–	Self-monitoring
		Glass fibers (GFs), CFs, or Kevlar fibers/Nylon	–	Load bearing
		Sm-Co/PLA and Nd-Fe-B+Sm-Fe-N/PA12	–	–
External field-induced alignment	Magnetic fields			
Printing of gradient structures and materials	Gradient porosity	Hydroxyapatite/Polycaprolactone (PCL)	Pore anisotropy	Tissue engineering
	Compositional gradient	Carbon dioxide/PLA	Pore anisotropy	Tunable multiscale porosity
		Graphene/PLA	Thermal gradient	Thermal conduction

^{a)}Filler/Polymer matrix.

Figura 1.7 – Materiali e strategie di produzione per il conferimento di proprietà funzionali anisotrope. [12]

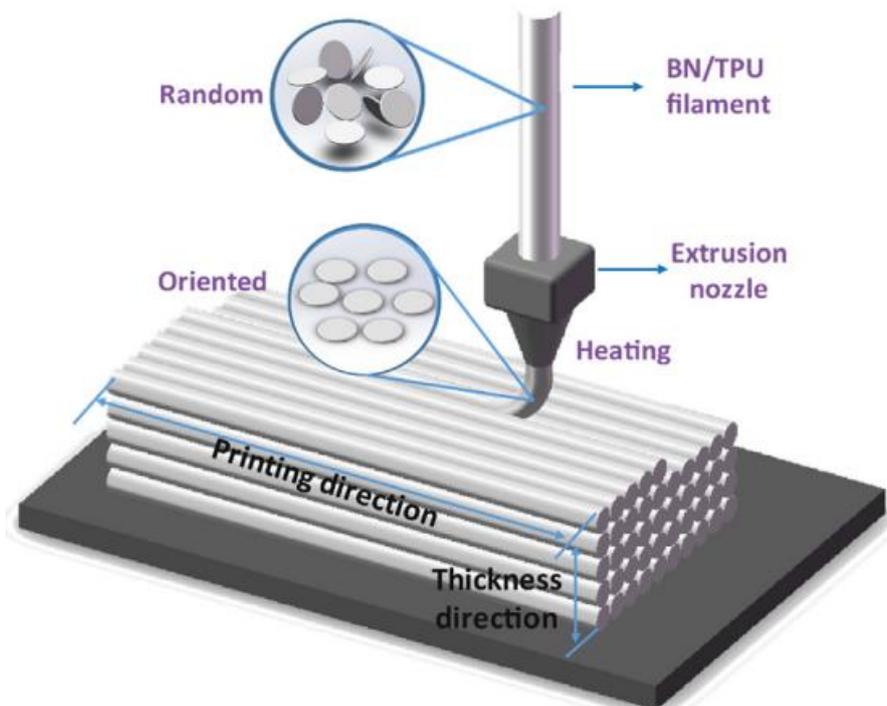


Figura 1.8 – Rappresentazione schematica dell'allineamento esercitato dal processo FDM su filler ad alto aspect ratio (in particolare BN). [13]

Oltre all'intrinseca rigidità apportata dalle cariche/fibre inorganiche, per aumentare le proprietà meccaniche di compositi polimerici 3D vengono sfruttati gli sforzi di taglio agenti durante il processo nell'ugello dell'estrusore; questi agiscono su filler con alti aspect ratio, come fibre di vetro, fibre di carbonio, nanofibre, nanotubi di carbonio e fibre naturali, e ne permettono l'allineamento lungo la direzione di stampa. La direzione ed il grado di allineamento dei filler dipendono dal layout di riempimento di ogni strato costituente il pezzo 3D, dal tipo di ugello utilizzato e dalla frazione dei filler caricata. È bene ricordare che, per evitare eccessiva fragilità, perdita di processabilità e formazione di vuoti, la quantità di filler da incorporare non deve superare il 10 wt% per i nano materiali e il 40 wt% per le cariche micrometriche. [9] [12]

Ad esempio, Tekinalp et al. [14] hanno prodotto tramite tecnica FDM compositi di ABS rinforzati con fibre di carbonio altamente allineate. Studiando l'effetto del processo sulla distribuzione delle fibre e la formazione di vuoti, i campioni sono stati sottoposti a prove meccaniche di trazione per quantificare i benefici meccanici apportati dal rinforzo: rispetto ai campioni compositi stampati a compressione, lungo la direzione di stampa è stato osservato un aumento del 115% della resistenza a rottura ed un aumento del 700% del modulo elastico.

Un precedente lavoro di tesi [3] si è invece concentrato sul miglioramento ed il confronto delle prestazioni meccaniche di tre compositi a base PP caricati rispettivamente con il 30% di talco, il 30% di carbonato di calcio ed il 3% della nanocarica Cloisite-20A. In particolare, dai risultati delle prove meccaniche al dinamometro è emerso che il nanocomposito è il materiale più resistente, mentre il materiale contenente talco è caratterizzato dalla più elevata rigidità; il materiale contenente carbonato di calcio, filler economico e con rapporto di forma unitario, ha invece mostrato il più alto allungamento a rottura. Su questi risultati si è basata la scelta del presente lavoro di tesi in merito al materiale con prestazioni meccaniche da utilizzare nella produzione delle strutture 3D combinate: la scelta è ricaduta sul composito contenente il 30 wt% di talco.

Un metodo alternativo per la produzione di compositi polimerici con prestazioni meccaniche elevate consiste nell'utilizzo, come materiale di alimentazione del processo FDM, di un filamento di fibre pre-impregnate oppure di un filamento di fibre impregnate in situ [13]. Come mostra la Figura 1.8, i filamenti della prima tipologia possono essere direttamente alimentati nella stampante FDM, mentre nel secondo caso è necessaria una testina di stampa modificata, per permettere alla fibra continua di essere inglobata nella matrice polimerica prima dell'estrusione.

Ad esempio, Matsuzaki et al. [15] hanno incorporato in una matrice di PLA fibre continue di carbonio e filato di yuta; rispetto ai campioni in PLA puro, i compositi risultanti hanno mostrato resistenza alla trazione e alla flessione maggiori del 435% e 316%, rispettivamente.

Per sviluppare tramite stampa 3D materiali in grado di resistere al fuoco è necessario additivare la matrice polimerica scelta con ritardanti di fiamma, come idrossidi inorganici, composti fosforati, sistemi a comportamento intumescente o nanocariche. Infatti, i materiali tipicamente impiegati nei processi di stampa 3D, quali ABS e PLA, sono altamente infiammabili e presentano una bassa resistenza alla combustione. Solo alcuni polimeri, definiti "autoestinguenti", come PVC, PBO o PTFE, sono intrinsecamente resistenti alla fiamma, ma questi non sono processabili tramite stampante FDM. [4]

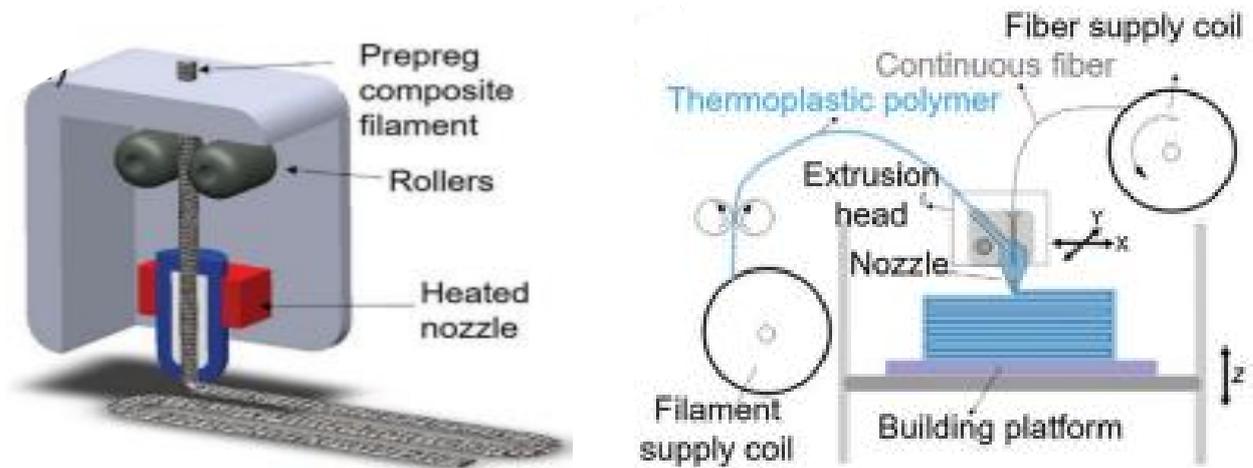


Figura 1.8 – Rappresentazione schematica del processo di stampa FDM per la produzione di compositi rinforzati con: fibre continue pre-impregnate (a sinistra), fibre impregnate in-situ (a destra). [13]

Y. Guo et al. [16] hanno sviluppato un filamento resistente al fuoco costituito da una matrice polimerica in PLA addizionata con due diversi ritardanti di fiamma: il composto fosforato melammina polifosfata (MPP) e la nanocarica Cloisite 30B. In particolare, additivando con un 17% di MPP la matrice in PLA, è stata riscontrata una migliore resistenza al fuoco, raggiungendo una classificazione V2 al test UL94. Aggiungendo un 1% di nanocarica al composito PLA/17MPP, la classificazione passa a V0 al test UL94 e vengono ripristinate le proprietà meccaniche, diminuite nel caso precedente del PLA/17MPP. È stato studiato poi il comportamento al fuoco dei rispettivi provini stampati 3D, che hanno mantenuto la classificazione UL94-V0. Dai risultati delle prove al cono calorimetrico dei provini in PLA puro e additivato con il 17% di MPP e l'1% di nanocarica, riportato in Figura 1.9, si possono apprezzare i benefici indotti dall'aggiunta dei ritardanti di fiamma in termini di *heat release rate* (HRR). Il provino di composito stampato 3D non mostra significative differenze nel comportamento rispetto a quello stampato ad iniezione, tuttavia si nota un minore *time to ignition* (TTI).

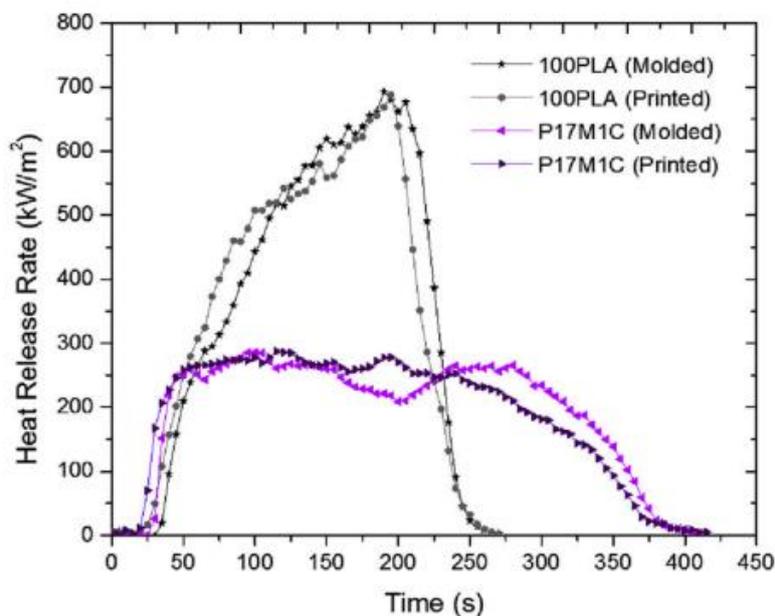


Figura 1.8 – Curve HRR-tempo dei provini, stampati a iniezione e 3D, in puro PLA e in PLA caricato con MPP e Cloisite 30B. [16]

In un precedente lavoro di tesi [4], è stato studiato il comportamento al fuoco di provini 3D realizzati in due materiali, uno commerciale autoestinguente a base di ABS (ABS V0) e l'altro prodotto in sede caricando una matrice di PP COPO con la nanocarica Cloisite-20A. Il processo 3D ha in entrambi i casi apportato miglioramenti nelle proprietà di resistenza al fuoco rispetto ai provini stampati a compressione. In particolare, come si può notare in Figura 1.10, i provini 3D in ABS V0 hanno mostrato al cono calorimetrico una combustione più lenta, con picco HRR più basso; alle prove UL94 si è invece studiato l'effetto sulle proprietà di resistenza al fuoco da parte del pattern di riempimento dei provini 3D. Rispetto ai relativi provini pressati, anche i provini in PP COPO/C-20A stampati 3D hanno mostrato al cono calorimetrico una più lenta combustione, con valori di HRR nettamente inferiori, grazie all'allineamento indotto dal processo FDM sulle cariche ed alle migliori proprietà barriera dello strato di char, più compatto.

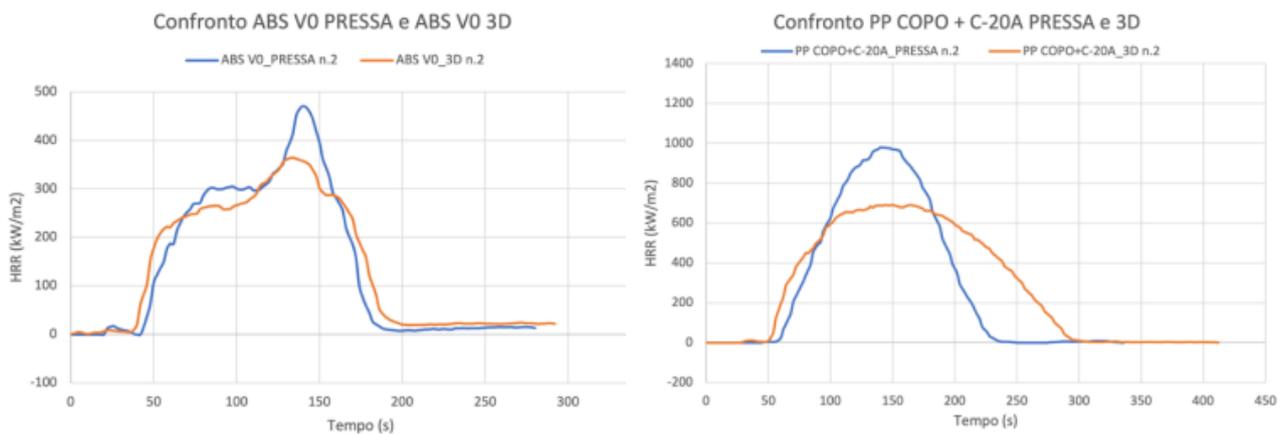


Figura 1.10 – Confronto tra curve HRR-tempo delle prove al cono calorimetro tra provini pressati e 3D di ABS V0 (a sinistra) e PP COPO/C-20A (a destra). [4]

Per impartire funzionalità di conduzione elettrica, sfruttabili in capacitori o dispositivi per lo stoccaggio di energia elettrica, i risultati più promettenti sono stati ottenuti caricando le matrici polimeriche con filler o fibre carboniosi, come carbon black, grafene, nanotubi e fibre continue di carbonio. [9]

Ad esempio, Huang et al. [17] hanno studiato un composito polimerico a base di fibre di carbonio, dimostrando gli effetti del processo di stampa 3D sull'allineamento delle fibre. In particolare, lungo la direzione di stampa è stata osservata la formazione di un network conduttivo elettricamente, che ha permesso valori di conducibilità elettrica superiori rispetto a quelli misurati nella direzione trasversale, come mostrato in Figura 1.11. Il materiale ha mostrato anche proprietà meccaniche anisotrope.

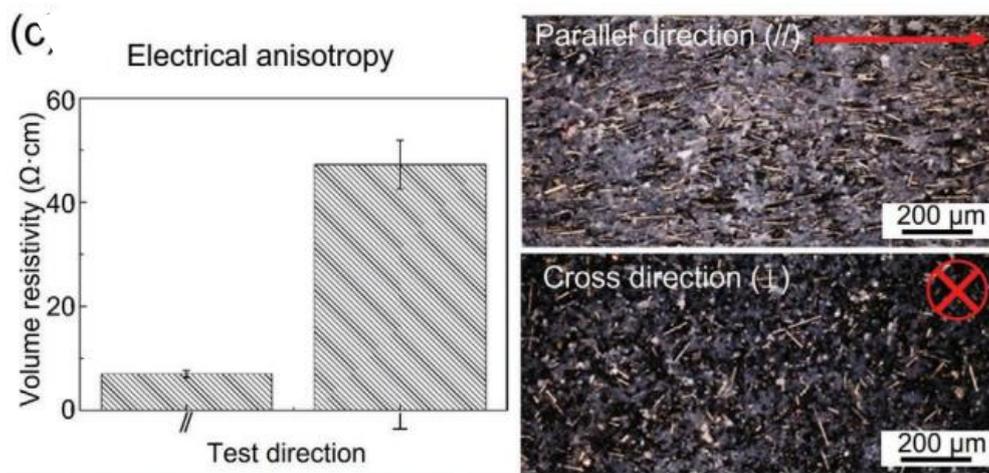


Figura 1.11 – Anisotropia delle proprietà di conduzione elettrica. [17]

Phatharapeetranun et al. [18] hanno invece studiato le proprietà dielettriche anisotrope di compositi stampati 3D di polivinilidene fluoruro (PVDF) caricati con nanofibre di titanato di bario, in funzione del diametro dell'ugello e del contenuto di nanofibre. La costante dielettrica relativa ha raggiunto un valore pari a 200, mentre quella del PVDF bulk è pari a 13.

Infine, per quanto riguarda lo sviluppo di compositi termicamente conduttivi, vengono sfruttati filler conduttivi non-sferici di varia natura. I filler carboniosi, quali fibre e nanotubi di carbonio, lamelle di grafite, grafene e carbon black, risultano i più performanti, ma l'elevata conducibilità elettrica ne limita tuttavia le applicazioni in elettronica, dove è richiesto isolamento elettrico. Trovano impiego anche alcuni filler metallici e ceramici, ad esempio nanoparticelle di argento o rame e polveri di nitrato di boro o allumina; in particolare questi ultimi, isolanti elettrici, risolvono i limiti dei filler carboniosi [19]. Analogamente a quanto trattato per le altre categorie di compositi polimerici funzionali stampati 3D, oltre alla natura e alla quantità utilizzata della carica, anche la loro forma e le loro dimensioni risultano fattori fondamentali nello sviluppo di questa tipologia di compositi funzionali. Valori apprezzabili di conducibilità termica sono infatti raggiungibili solo se si verifica nel materiale la formazione di un network termicamente conduttivo di cariche, e per raggiungere tale obiettivo è necessario utilizzare filler dall'elevato aspect ratio. L'anisotropia termica intrinseca di questi filler viene mantenuta e sfruttata dal processo FDM che li allinea lungo la direzione di stampa, permettendo lo sviluppo di pezzi 3D con proprietà termiche di conduzione anisotrope. [12]

Shemelya et al. [20] hanno studiato l'effetto della geometria dei pezzi stampati e della direzione di riempimento dei layer sull'anisotropia delle proprietà termiche. Tali considerazioni sono state effettuate per diversi compositi a base ABS, contenenti rispettivamente fibre di carbonio, lamelle di grafite e particelle di argento. Rispetto al materiale bulk puro, il composito contenente lamelle di grafite ha mostrato un aumento del 130% circa nel valore di conducibilità planare, mentre solo un aumento del 27% nel valore di conducibilità trasversale; tale anisotropia è causata dall'allineamento delle lamelle nella direzione di stampa e dalla formazione lungo l'asse z di una barriera fononica, come si può notare in Figura 1.12, riportata di seguito.

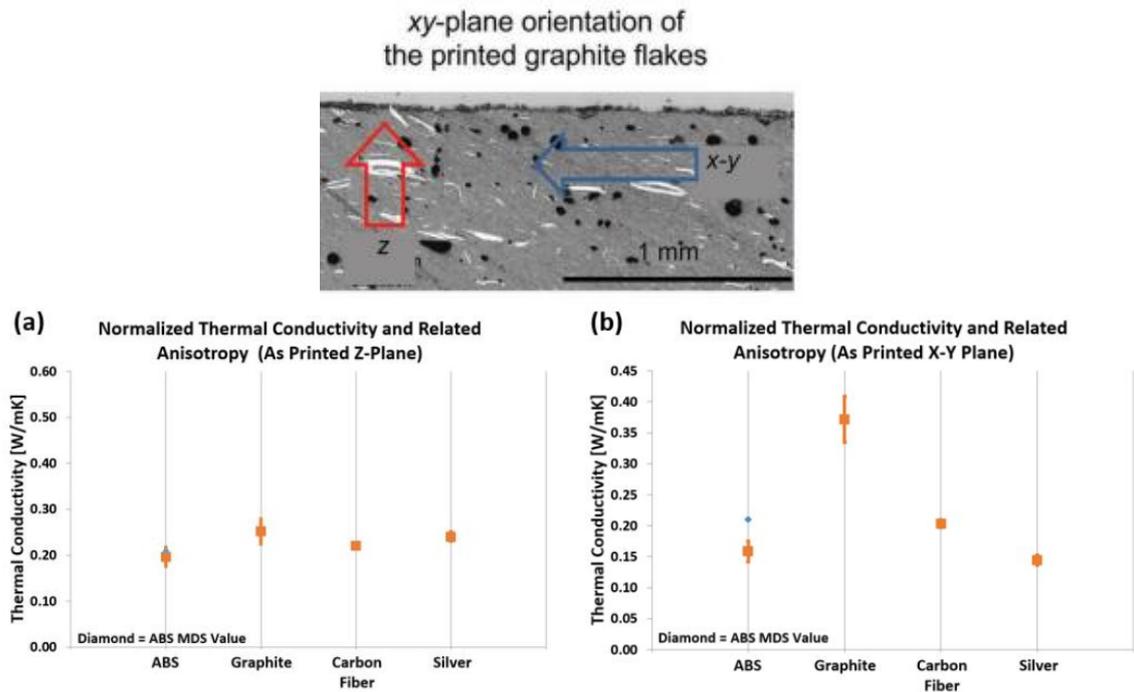


Figura 1.12 – Conducibilità termica lungo la direzione z ed il piano xy misurate in vari compositi di ABS. [20]

Jiang et al. [21] hanno sviluppato un composito termicamente conduttivo a base PLA, adatto al processo FDM. In particolare, è stato studiato l'effetto sinergico di due filler, grafene e allumina (Al_2O_3), in termini di conducibilità termica ed elettrica. Dai risultati dello studio è emerso come, combinando le due cariche o meno, al crescere del quantitativo in peso dei filler aumentino entrambe le conducibilità, termica ed elettrica. Tuttavia, caricando la matrice contemporaneamente con grafene ed allumina, i valori di conducibilità raggiungibili aumentano ancora di più. Questo aspetto, visibile in Figura 1.13, deriva dall'elevato valore di superficie specifica e dal basso spessore del grafene, che, in assenza di altre cariche, tendono a farlo agglomerare; l'aggiunta dell'allumina previene l'agglomerazione delle lamelle di grafene, permettendo un buon contatto tra particelle di grafene, che vanno a formare un network conduttivo.

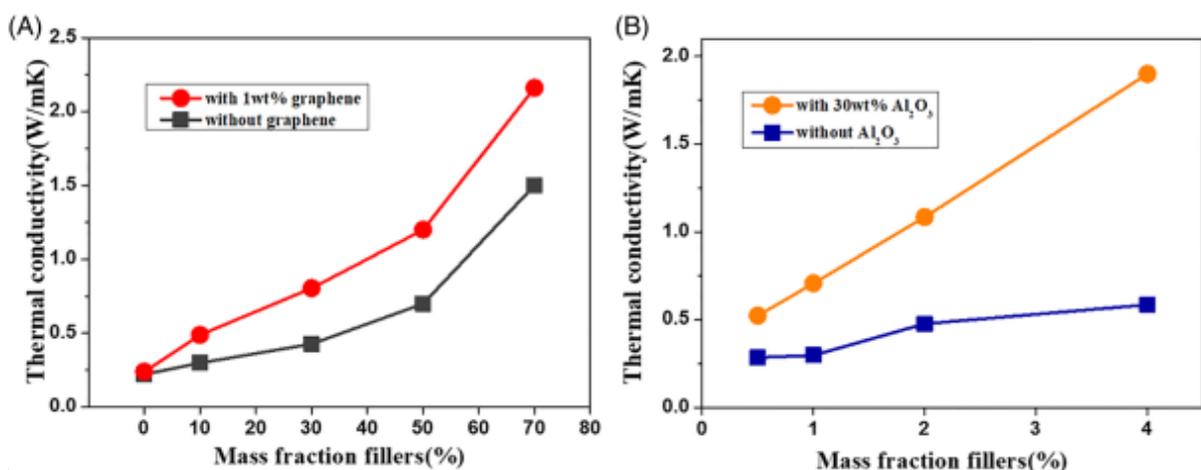


Figura 1.13 – Andamento e confronto della conducibilità termica del PLA con e senza grafene (A) ed a diverse percentuali di Al_2O_3 (B). [21]

1.2.3. Nitruro di boro

Come accennato, per conferire alla matrice isolante proprietà termiche di conduzione, in questo lavoro di tesi è stato scelto come carica funzionalizzante il nitruro di boro esagonale (h-BN).

Il nitruro di boro è un materiale ceramico caratterizzato da bassa densità ($2,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), buona resistenza meccanica, alta conducibilità termica, basso coefficiente di espansione termica, elevata resistività elettrica e bassa costante dielettrica. A livello molecolare, esso presenta una struttura atomica a nido d'ape simile a quella del grafene: i singoli piani cristallografici, costituiti da esagoni di boro e azoto alternati e legati covalentemente, sono interconnessi da deboli legami di tipo Van der Waals. Grazie alla struttura stratificata a lamelle, il composto mostra proprietà di conduzione termica anisotropa, con un valore di conducibilità lungo il piano della lamella molto superiore ($\sim 600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) rispetto a quello nella direzione trasversale ($\sim 30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Le proprietà di conduzione, quindi, dipendono fortemente dalla direzione considerata e dal grado di allineamento delle lamelle. Per tutte queste caratteristiche, l'h-BN risulta essere uno dei filler termicamente conduttivi più promettenti nello sviluppo di compositi polimerici stampati 3D, anche grazie alle simultanee proprietà di isolamento elettrico. [13] [19]

Gli studi condotti da Li et al. [22] e Liu et al. [13], in modo simile al presente lavoro di tesi, hanno avuto l'obiettivo di sviluppare compositi polimerici additivati con BN e compatibili con processo FDM, in modo da studiarne l'effetto che questo ha sulle proprietà termiche di conduzione. In particolare, nel primo caso è stato prodotto un composito a base PP caricato con 35 wt% BN. Al variare delle dimensioni del filler (4, 15 e 27 μm chiamati rispettivamente BN-S, BN-M, BN-L) ne è stato caratterizzato il comportamento conduttivo termico (Figura 1.14). Oltre all'anisotropia termica, superiore nella direzione di stampa, è emerso che i filler di maggiori dimensioni garantiscono i migliori risultati in termini di conducibilità termica, grazie al maggiore grado di orientazione rispetto alle cariche di dimensioni inferiori. La conducibilità nella direzione perpendicolare alla superficie del provino risulta leggermente inferiore a quella misurata nei provini pressati, probabilmente a causa dei vuoti tra i layer che costituiscono i provini stampati 3D.

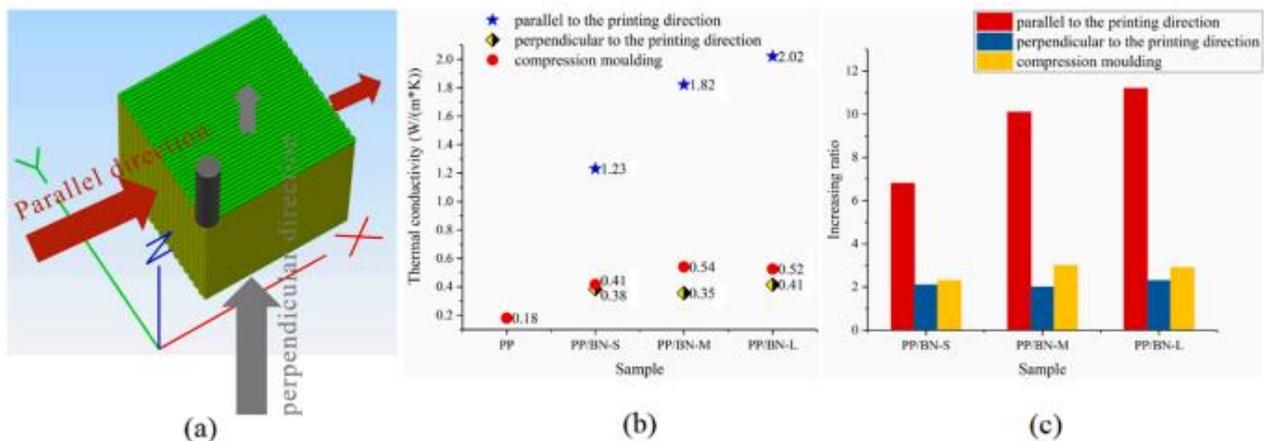


Figura 1.14 – a) Rappresentazione schematica del processo di stampa 3D dei campioni; b) Conducibilità termica dei campioni stampati in 3D e pressati; c) Rapporto di conducibilità termica tra i campioni stampati 3D e pressati rispetto al PP puro. [22]

Il lavoro di Liu et al., invece, ha studiato le proprietà termiche di conduzione di un composito a base di poliuretano termoplastico (TPU), additivato con BN e stampato 3D; anche in questo caso è stata verificata l'anisotropia termica dei provini 3D. [13]

2. Materiali e Metodi

Nella prima fase del lavoro sperimentale di tesi, tramite estrusore bivate co-rotante sono stati prodotti gli estrusi di cinque materiali differenti, in seguito caratterizzati da un punto di vista reologico e termico. La seconda fase ha previsto la filatura dei filamenti per processo FDM e la realizzazione dei provini 3D, infine testati termicamente e meccanicamente. In questo capitolo verranno presentati e descritti i materiali ed i macchinari impiegati per la produzione e la caratterizzazione dei provini.

2.1. Materiali utilizzati

2.1.1. Polipropilene

Il materiale di base, utilizzato come matrice, è il polipropilene ISPLEN PB170G2M di Repsol-Chemicals. [23] Si tratta di un copolimero eterofasico costituito da monomeri di polipropilene e polietilene statisticamente disposti; tale struttura molecolare ne determina la bassa viscosità (Melt Flow Index, pari a 12 g/10min) e ne permette l'impiego in applicazioni che richiedono simultaneamente buona processabilità ed elevate proprietà meccaniche dei manufatti. Nel presente lavoro di tesi ci si riferirà a tale polimero come "PP COPO".

Si riporta in Figura 2.1 la scheda tecnica del suddetto polimero.

PROPERTIES	VALUE	UNIT	METHOD
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 2.1 – Scheda tecnica del Polipropilene ISPLEN PB170G2M. [23]

2.1.2. Talco

Il talco (silicato di magnesio idrato) è un minerale naturale appartenente alla classe dei fillosilicati, con formula chimica $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Si presenta sottoforma di agglomerati lamellari pseudo-esagonali (a causa della tendenza alla sfaldatura lungo il piano basale {001}), con granulometria dell'ordine di qualche decina di micron (10-60 μm). Può diversificarsi per purezza e colore, ma

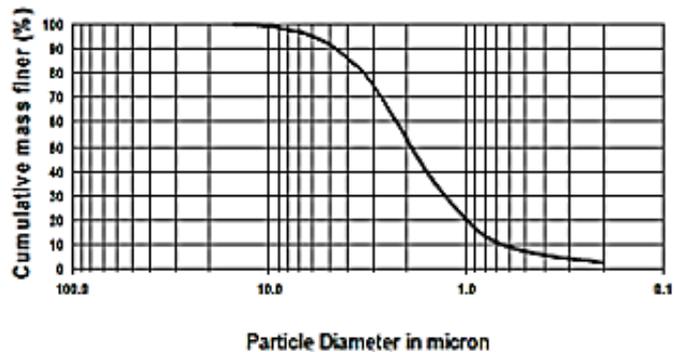
tendenzialmente presenta bassa durezza, idrofobia, inerzia chimica, isolamento elettrico e termico. Grazie all'elevato rapporto di forma, viene impiegato come filler e caricato in matrici poliolefiniche per aumentarne resistenza meccanica a flessione, rigidità e tenacità; può agire da nucleante e quindi facilitare la cristallizzazione della matrice polimerica. [24]

Nel suddetto lavoro di tesi viene impiegato il talco IMI FABI HTP1 fornito da IMI FABI, di cui si riporta in Figura 2.2 la scheda tecnica [2]; si noti il diametro medio delle particelle, pari a circa 2µm.

Particle Size Distribution

Sedimentation analysis - Sedigraph 5120

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



Physical Properties

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

Chemical analyses - A.A.S.

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

Figura 2.2 – Scheda tecnica del Talco IMI FABI HTP1. [2]

2.1.3. Nitruro di boro

La carica impiegata per conferire conducibilità termica è il nitruro di boro esagonale (h-BN) 255475-250G di Sigma-Aldrich (Figura 2.3); esso si presenta sottoforma di una polvere bianca, pura al 98% e costituita da lamelle micrometriche (dimensione media ~ 1 µm).

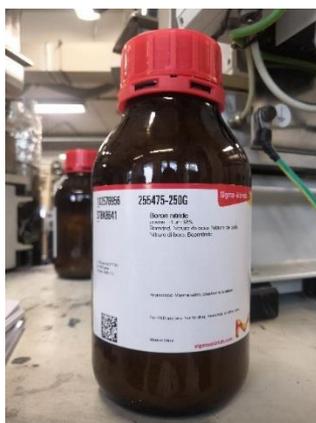


Figura 2.3 – h-BN 255475-250G di Sigma-Aldrich.

La Figura 2.4 mostra la scheda delle specifiche del prodotto.

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 2.4 – Scheda tecnica dell'h-BN 255475-250G di Sigma-Aldrich. [25]

2.2. Strumenti impiegati per la produzione dei provini

2.2.1. Estrusione e compounding – Estrusore bivate co-rotante

Per la produzione dei cinque materiali, di cui quattro compound, sono stati utilizzati due estrusori bivate co-rotanti differenti. Tale scelta non è stata dettata da particolari necessità o differenze tra le proprietà dei materiali ottenibili con l'uno e l'altro estrusore (dal punto di vista concettuale i due estrusori infatti sono equivalenti), ma da motivi tecnici e pratici, quali portata dell'estrusore, capacità dei dosatori annessi e tempistiche di produzione.

È stato inizialmente impiegato l'estrusore ZSE 18 HP-40D di Leistritz per l'estrusione del PP COPO e la produzione dei masterbatch di PP COPO/30talco e PP COPO/30BN. A causa dei limiti di capacità del dosatore della carica, è stato deciso di suddividere la produzione del PP COPO/30BN in due step di compounding:

- 1) compounding di PP COPO con BN, con produzione del PP COPO/15BN;
- 2) compounding del PP COPO/15BN con BN, con produzione del PP COPO/30BN.

L'estrusore Process 11 di Thermo Fisher Scientific è stato invece impiegato per la produzione del PP COPO/20BN, ottenuto diluendo il PP COPO/30BN con PP COPO.

Di seguito si riporta la tabella riassuntiva dei vari materiali prodotti (Tabella 2.1):

Estrusore utilizzato	Materiale ottenuto
ZSE 18 HP-40D di Leistritz	PP COPO
	PP COPO/30talco
	PP COPO/15BN
	PP COPO/30BN
Process 11 di Thermo Fisher Scientific	PP COPO/20BN

Tabella 2.1 – Materiali prodotti tramite estrusore bivate co-rotante.

Il modello ZSE 18 HP-40D della Leistritz (Figura 2.5(a)) [26] è un estrusore dotato di due viti co-rotanti (18mm di diametro) posizionate all'interno di un cilindro riscaldato di lunghezza pari a 40 L/D suddiviso in otto zone, riscaldabili fino ad una temperatura massima di 350°C. L'estrusore è dotato di due dosatori gravimetrici grazie ai quali è possibile frazionare in modo controllato e disgiunto i polimeri e le cariche. Raggiunta l'estremità del cilindro, il materiale attraversa una testa di estrusione: qui viene estruso sottoforma di filamenti che, dopo il passaggio all'interno di una vasca contenente acqua a temperatura ambiente (Figura 2.5(b)), vengono asciugati con aria compressa ed indirizzati verso una taglierina per la produzione dei pellet (Figura 2.5(c)).

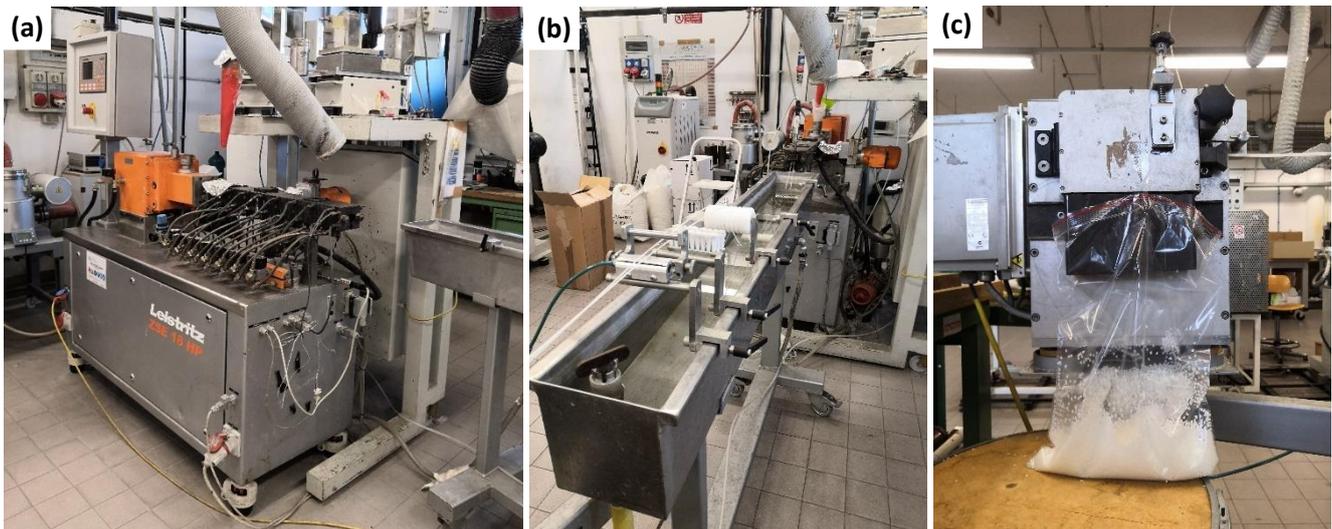


Figura 2.5 – a) Estrusore bivate co-rotante Leistritz ZSE 18 HP-40D; b) Vasca di solidificazione; c) Sistema di pellettizzazione.

Tramite pannello di controllo dell'estrusore (Figura 2.6(a)) è possibile impostare i valori teorici di temperatura per ogni zona del cilindro e di velocità delle due viti (quest'ultima al massimo pari a 1200 rpm); tale pannello di controllo permette inoltre il monitoraggio di vari parametri, tra cui la pressione all'interno dell'estrusore. Tramite pannello di controllo dei dosatori (Figura 2.6.(b)) si imposta invece la portata delle due correnti di alimentazione.

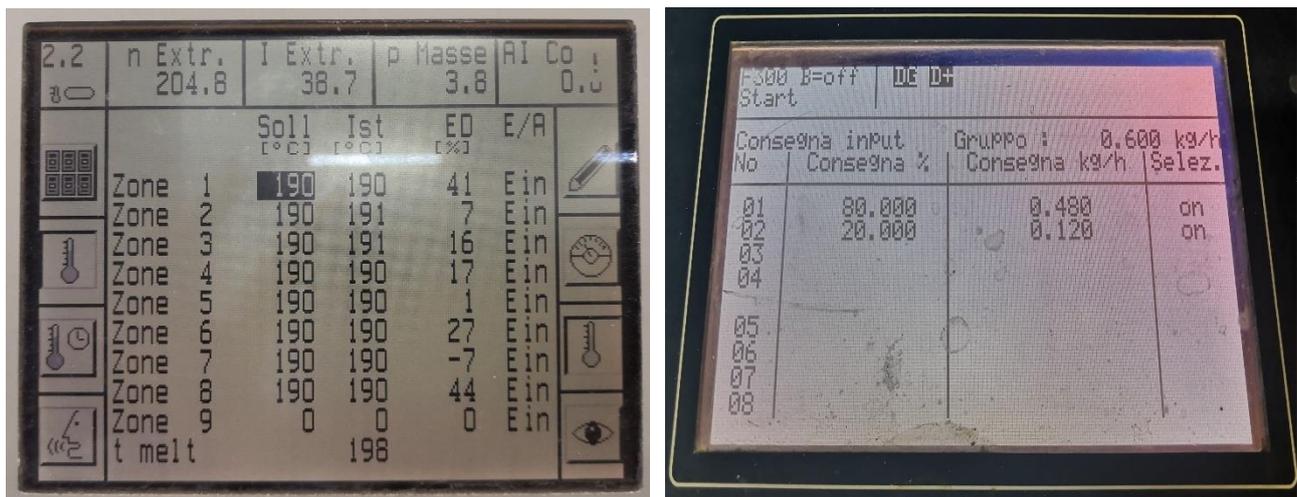


Figura 2.6 – Pannello di controllo dell'estrusore Leistritz (a sinistra) e dei dosatori (a destra).

Si riporta in Figura 2.7 il profilo vite impiegato, composto dalle seguenti tipologie di elementi:

- elementi di trasporto GF, seguiti da una serie di numeri rispettivamente corrispondenti a: numero di principi, passo e lunghezza dell'elemento (in [mm]); l'eventuale "L" finale indica che quell'elemento è di retro-flusso;

- elementi di masticazione KB, seguiti da una serie di numeri rispettivamente corrispondenti a: numero di lobi, numero di principi, lunghezza dell'elemento (in [mm]) e angolo di sfasamento.

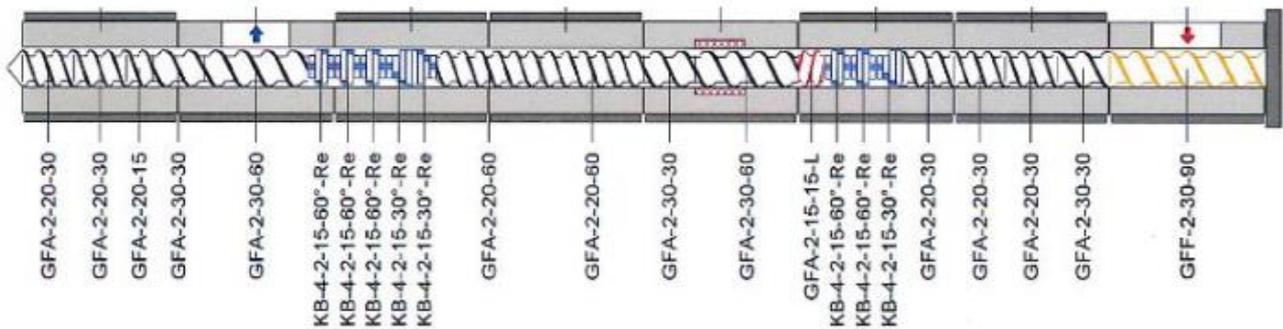


Figura 2.7 – Profilo vite estrusore Leistritz ZSE 18 HP-40D. [27]

I parametri di processo per le varie formulazioni di compound vengono riportati in Tabella 2.2; in particolare, i valori impostati di temperatura e velocità delle viti sono stati mantenuti costanti per ogni materiale. Per quanto riguarda la portata totale, invece, è stato necessario impostare un valore specifico per ogni formulazione. In particolare, rispetto all'estrusione del PP COPO e del PP COPO/30talco, l'estrusione dei compound contenenti BN, come già accennato, è risultata particolarmente difficoltosa, a causa della marcata tendenza della polvere di BN a compattarsi nel dosatore che impediva alla portata totale di rimanere costante; tale aspetto ha comportato la graduale impostazione di una portata totale inferiore rispetto alle altre formulazioni.

Materiale	Temperatura [°C] (per le otto zone)	Velocità angolare delle viti [rpm]	Portata totale [kg/h]	Quantità di materiale ottenuta [kg]
PP COPO	190	200	2	3
PP COPO/talco	190	200	1	3
PP COPO/15BN	190	200	0,6	1,3
PP COPO/30BN	190	200	0,6	1,2

Tabella 2.2 – Parametri di processo impostati nelle estrusioni dei vari materiali.

L'estrusore bivate co-rotante Process 11 di Thermo Fisher Scientific (Figura 2.8) [28], utilizzato per l'estrusione del PP COPO/20BN, consta di un cilindro riscaldato, suddiviso in sette zone, di lunghezza pari a L/D 40 e all'interno del quale sono collocate le due viti co-rotanti (11mm di diametro). Per l'inserimento controllato di polimero e carica, possono essere impiegati due dosatori volumetrici. Dopo aver raggiunto la testa dell'estrusore, il materiale estruso viene raffreddato e solidificato in vasca d'acqua, asciugato con aria compressa ed infine indirizzato verso una taglierina.

La Figura 2.9 rappresenta schematicamente il sistema complessivo appena descritto, costituito da estrusore con dosatore volumetrico, vasca d'acqua e sistema di pellettizzazione del filo.

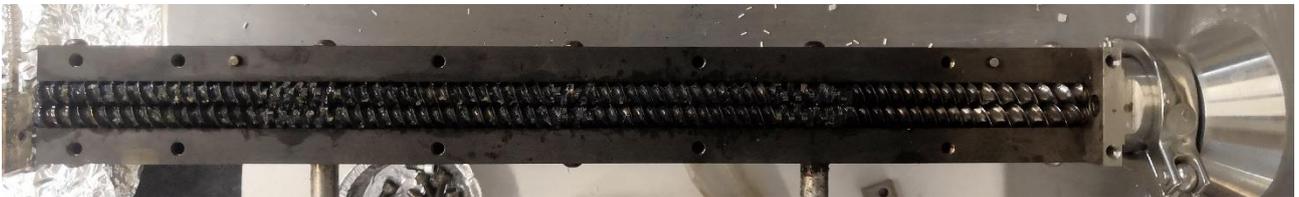


Figura 2.8 – *Sopra: Estrusore bivate co-rotante Process 11 di Thermo Fisher Scientific; Sotto: viti all'interno del cilindro.*

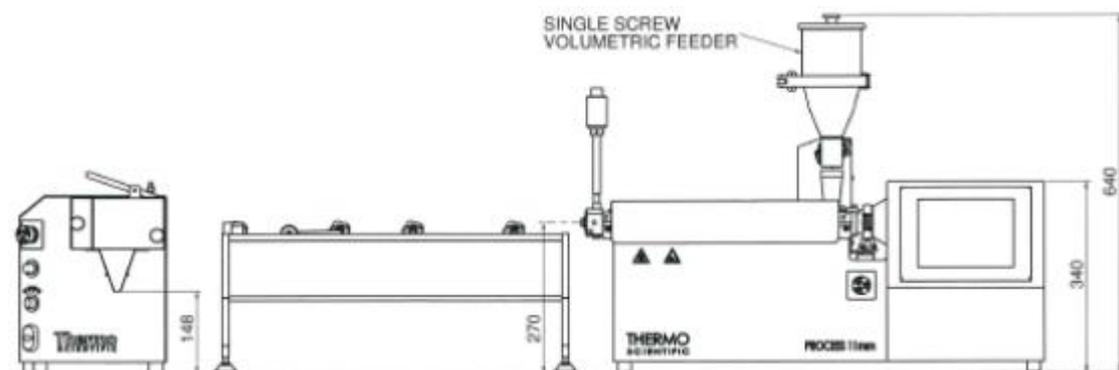


Figura 2.9 – *Rappresentazione schematica del sistema complessivo; da destra verso sinistra: estrusore con dosatore, vasca d'acqua e taglierina. [3]*

Temperatura delle zone del cilindro e velocità delle viti vengono regolate tramite display dello strumento, fino ad un valore massimo di 350°C e 1000 rpm, rispettivamente. Il pannello di controllo permette inoltre di monitorare i valori di pressione e momento torcente raggiunti all'interno dell'estrusore.

Il profilo vite impiegato, riportato in Figura 2.10, è costituito da:

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

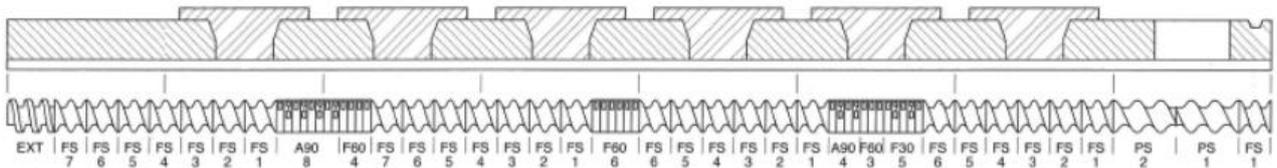


Figura 2.10 – Profilo vite estrusore Process 11 Thermo Fisher Scientific. [3]

La dimensione dell'ugello in corrispondenza della testa di estrusione è pari a 1.5mm.

Per quanto riguarda i parametri di processo in input, la temperatura delle sette zone è stata impostata pari a 190°C, mentre la velocità delle viti a 300 rpm; il dosatore lavora con portata pari a 204 g/h. Sono stati ottenuti circa 500g di PP COPO/20BN.

2.2.2. Forno elettrico a muffola

Al fine di verificare i contenuti delle cariche inorganiche effettivamente presenti nei compound PP/talco e PP/BN, i pellets dei vari materiali sono stati sottoposti ad un trattamento termico di 700°C per 10 min in forno elettrico (Figura 2.11).



Figura 2.11 – Forno elettrico a muffola (a sx); Residuo dei pellets dopo il trattamento termico (a dx).

Prima di essere sottoposti al trattamento, per ogni materiale è stato pesato un certo quantitativo di pellets; analogamente, dopo il trattamento, sono stati pesati i residui dei pellets, corrispondenti alle frazioni inorganiche dei compound (Figura 2.11). Sono state dunque ricavate le quantità corrispondenti, pari a circa 30 wt% di talco e 15, 20 e 30 wt% di BN.

2.2.3. Produzione dei provini a compressione – Pressa a piani caldi

Per la realizzazione dei provini destinati alle prove al reometro ed all'Hot Disk, si procede con lo stampaggio a compressione dei pellet dei vari materiali; a tale scopo è stata utilizzata la pressa P 200 T della Collin (Figura 2.12). Si tratta di una pressa a piani caldi, di cui uno mobile, che, grazie alle elevate temperature e pressioni impostabili, permette di realizzare provini dalla forma desiderata a seconda dello stampo metallico utilizzato. Quest'ultimo viene interposto tra due lastre metalliche, avvolte in fogli di alluminio (per facilitarne il distacco) e posizionate tra i due piani della pressa.



Figura 2.12 – Pressa Collin P 200 T.

Il processo consiste nei seguenti passaggi sequenziali:

- Impostazione e raggiungimento della temperatura di riscaldamento dei piani;
- Riempimento dello stampo con pellet di materiale ed inserimento del complesso “stampo riempito + lastre metalliche” tra i piani della pressa;
- Avvicinamento dei piani e preriscaldamento dei pellet (2-3 minuti), in assenza di contatto tra i piani e quindi di pressione;
- Impostazione della pressione e seguente degasaggio manuale, effettuato aprendo e chiudendo più volte la pressa;
- Pressata per il tempo desiderato;
- Raffreddamento tramite sistema ad acqua ed estrazione dei provini dagli stampi.

Per ottenere i provini da reologia, è stato utilizzato uno stampo costituito da quattro fori circolari, di diametro pari a 25mm e spessore pari a 1mm, in ciascuno dei quali sono stati inseriti circa 0,6 g di pellet. Per i provini pressati destinati alle prove di conducibilità, è stato invece necessario uno stampo quadrato 30x30x3 mm ed un quantitativo di pellet di circa 3 g.

Si riportano in Tabella 2.3 i valori dei parametri operativi impostati per la pressata dei vari materiali. Per le due diverse tipologie di provino di uno stesso materiale, i valori dei parametri sono stati mantenuti costanti.

Materiale	Temperatura [°C]	Pressione [bar]	Tempo di preriscaldamento [min]	Tempo di pressata [min]
PP COPO	190	100	3	2
PP COPO/talco	220	100	3	2
PP COPO/15BN	220	100	3	2
PP COPO/20BN	220	100	3	2
PP COPO/30BN	220	100	3	2

Tabella 2.3 – Parametri di processo impostati per lo stampaggio a compressione dei provini.

2.2.4. Produzione del filo per stampa 3D – Felfil-evo

Il filo di materiale da utilizzare in alimentazione della stampante 3D deve essere il più liscio possibile e rispettare requisiti geometrici, quali circolarità della sezione e costanza del diametro. In particolare, nel presente lavoro di tesi si è voluto realizzare per ogni materiale un filamento con diametro pari a $(1,75 \pm 0,1)$ mm. A tale scopo, è stato utilizzato un piccolo estrusore monovite modello Felfil Evo, accompagnato da un bobinatore modello Felfil Spooler (Figura 2.13 e 2.14), di cui si riportano le rispettive schede tecniche in Figura 2.15 e Figura 2.16.



Figura 2.13 – Estrusore Felfil-evo, con relativo Felfil Spooler.

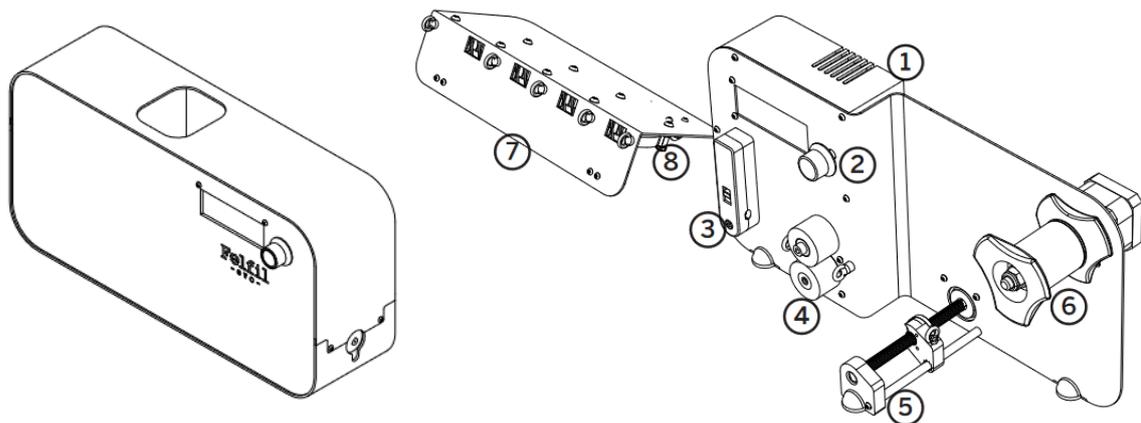


Figura 2.14 – Rappresentazione schematica dell’estrusore Felfil-evo (a sinistra), del sistema di ventilazione e del Felfil Spooler (a destra); in particolare: 1) Componente elettronica, 2) Interfaccia, 3) Sistema di misurazione, 4) Sistema di trazione, 5) Sistema di distribuzione, 6) Bobinatore, 7) Ventole, 8) Connessione ventole-spooler. [29]

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
	Nozzle extruder	1,75mm- 2,85 interchangeable
Energy	Consumption average	80 W
	Consumption max.	180 W
	Voltage	110 - 230 V
Capacity	Hopper volume	1 liter
Size & Weight	Dimensions	350 x 180 x 108 mm
	Weight	5 kg

Figura 2.15 – Scheda tecnica dell’estrusore Felfil-evo. [29]

Technical Data		
Overview	Diameter Range	0,5 mm to 3 mm
	Accuracy	10 micron
	Compatible materials	PLA, ABS, HIPS, PETG, PA(6,12), PMMA, HDPE, LDPE, TPU, TPE, PVA
Spool	Max Spool Load	1 kg
	Spool Size	100mm Width 220 mm Diameter
Energy	Consumption average	50 W
	Consumption max.	60 W
	Voltage	110 - 230 V
Fan	RPM Range	0 - 250
Size & Weight	Dimensions	350 x 180 x 108 mm
	Weight	4 kg

Figura 2.16 – Scheda tecnica del Felfil Spooler. [29]

Dopo aver impostato e raggiunto la temperatura di processo (al massimo pari a 250°C), nell’apertura presente sulla faccia superiore dello strumento viene inserito il materiale sottoforma di pellet. Avviata la rotazione della vite, i pellet vengono così trasportati e sottoposti a sforzi di compressione che ne determinano la plastificazione e, una volta raggiunto l’ugello della testa, l’estrusione. Il filamento formato viene raffreddato tramite un sistema di ventole (7), dall’intensità modulabile, ed infine convogliato verso il bobinatore (6), grazie ai due rulli contro-rotanti di cui è dotato (4). Un sensore a contatto (3) rileva il diametro del filo appena realizzato; quando si raggiunge una condizione di equilibrio e il diametro registrato rientra in un range accettabile di valori, si inserisce il filo nell’anello del sistema di distribuzione (5) e si può procedere con la raccolta del filo sulla bobina rotante. [29] Si mostra in Figura 2.17 un esempio di filamenti dei materiali ottenuti.



Figura 2.17 – Da sinistra verso destra, filamenti ottenuti per: PP COPO, PP COPO/30talco e PP COPO/30BN.

A differenza della velocità angolare della bobina, quella dei due rulli che tirano il filo non è impostabile manualmente dall'operatore, ma si regola in modo automatico in base ai valori di diametro rilevati istante per istante, affinché venga raggiunto e mantenuto il diametro impostato in fase di avvio.

Durante la fase di avvio dello strumento, tramite interfaccia (Figura 2.18) si impostano i vari parametri operativi dell'estrusore e dello spooler: temperatura di estrusione, velocità angolare della vite, diametro del filo desiderato, intensità della ventilazione, velocità dell'anello posizionario e velocità angolare della bobina.

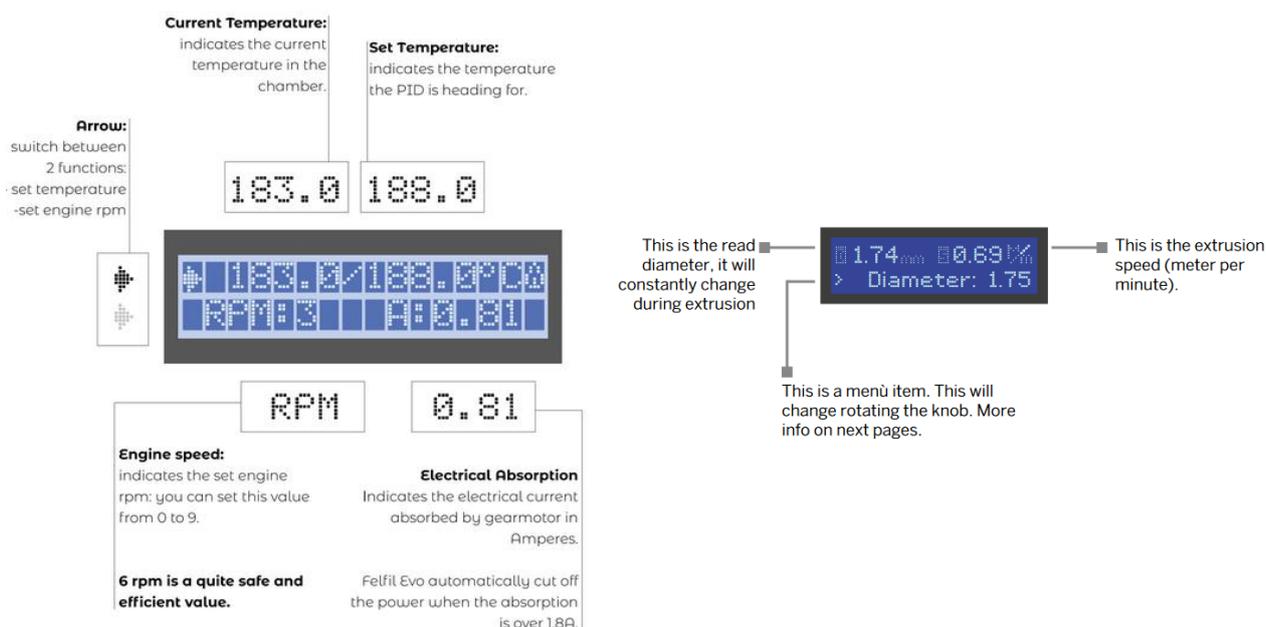


Figura 2.18 – Display di interfaccia dell'estrusore Felfil-evo e del Felfil Spooler. [29]

La Tabella 2.4 mostra i parametri operativi impostati per l'ottenimento dei fili di ogni materiale e il range di valori di diametro rilevato corrispondente.

Materiale	T [°C]	Velocità vite [rpm]	Diametro impostato [mm]	Fan speed	Distanza ventole [cm]	Spool speed [rpm]	Travel speed [cm/min]	Range di diametro [mm]
PP COPO	190	3	1,70	180	2	75	25	1,59÷2,06
PP COPO/30talco	200	3	1,70	180	2	75	25	1,61÷1,78
PP COPO/15BN	190	3	1,70	180	4	75	25	1,59÷2,03
PP COPO/20BN	190	2	1,60	180	0	75	25	1,52÷1,83
PP COPO/30BN	200	4	1,70	180	4	75	25	1,59÷1,92

Tabella 2.4 – Parametri di processo impostati per la filatura dei vari materiali.

La ricerca dei parametri di processo ottimali è stata graduale: attraverso una serie di prove, sono stati variati diversi parametri, quali temperatura di estrusione, velocità della vite, posizione delle ventole (più o meno vicine all'estrusore) e diametro teorico.

Nella fase iniziale di impostazione dei parametri è stato scelto un valore di diametro leggermente inferiore a quello teorico (1,75mm), pari a 1,70mm per tutti i materiali tranne che per il PP_COPO/20BN, per il quale è stato impostato pari a 1,60mm. Tale scelta deriva dall'osservazione della tendenza dei fili prodotti ad avere diametro superiore rispetto a quello impostato. Il PP_COPO/20BN è il materiale che ha mostrato maggiormente questa tendenza.

Come previsto, la filatura del PP COPO puro è stata una delle più problematiche, a causa dell'elevata instabilità dimensionale che lo caratterizza in fase di raffreddamento da fuso; il range di diametro rilevato risulta essere infatti il più ampio. L'aggiunta del 30wt% di talco risolve questo problema [3].

L'estrusione del filo di PP COPO/30BN è stata abbastanza problematica. Infatti, a 190°C il fuso risultava troppo viscoso e l'estrusione difficoltosa, ma alzando la temperatura e/o gli rpm della vite il flusso diventava irregolare o eccessivo, tale per cui il filo o diventava irregolare, in forma e dimensioni, o pesava troppo, andando a toccare il primo anello della ventilazione ed infierendo sulla linearità di tutto il filo (Figura 2.19).

L'ottenimento di un filo di PP COPO/30BN con diametro più o meno costante, liscio e di sezione circolare è stato raggiunto dopo vari tentativi ponendo la ventilazione a circa 4cm dalla testa di estrusione e con i parametri operativi riportati sopra.

Anche il PP COPO/15BN ha richiesto la disposizione delle ventole a una distanza di 4 cm dall'estrusore.

Nel caso del PP COPO/20BN, le ventole sono state posizionate a 0 cm dalla testa di estrusione ed è stato impostato un diametro del filo pari a 1,60mm, perché l'estruso tendeva molto a rigonfiare.



Figura 2.19 – Esempio di filamento non ottimizzato: il primo anello del sistema di ventole incide sulla linearità del fuso polimerico.

2.2.5. Stampa 3D – FlashForge Creator 3 Pro & software Simplify3D

La stampante utilizzata è il modello Creator 3 Pro della FlashForge (Figura 2.20). Si tratta di una stampante a camera semichiusa, dotata di due estrusori indipendenti riscaldabili fino a 320°C. Gli ugelli degli estrusori possono avere diametro pari a 0,4mm, 0,6mm oppure 0,8mm. La piattaforma di stampa, di dimensioni pari a 30x25 cm, può essere riscaldata fino a 120°C; inoltre, essendo magnetica, essa può essere facilmente fissata e rimossa dal supporto, agevolando così le operazioni di distacco del pezzo stampato e di pulizia. [30]



Figura 2.20 – Stampante Creator 3 Pro di FlashForge.

Si riporta di seguito, in Figura 2.21, la scheda tecnica della stampante.

Technical Specifications

Name	Creator 3 Pro	Connectivity	USB/Wi-Fi/Ethernet
Extruder Type	IDEX (Independent dual extruders)	Auxiliary Leveling	
Printing Precision	±0.2mm	Out of Filament Reminder	
Build Volume	300x250x200mm	Replaceable Platform	
Nozzle Diameter	0.4mm(0.6/0.8mm)	Resume Printing After Power Failure	
Print Speed	10-150mm/s	Touch Screen	4.3-inch
Maximum Extruder Temperature	320°C	Camera	
Platform Heating Temperature	120°C	Flexible Magnetic Platform	
Filament	PLA / ABS / PA / PC / PVA / HIPS / PETG / Wood / ASA / PACF	Air Filter	

Figura 2.18 – Scheda tecnica della stampante Creator 3 Pro. [30]

Nel caso specifico di questo lavoro di tesi è stato impiegato un ugello in acciaio con diametro di 0,4mm.

Inoltre, come precedentemente accennato, il PP non rappresenta il materiale ideale da utilizzare come alimentazione del processo FDM, perché caratterizzato da:

- alta percentuale cristallina, e quindi elevato tasso di ritiro volumetrico in fase di raffreddamento, che comporta deformazione dei pezzi stampati;
- bassa adesione con gli altri materiali, a causa della bassa energia superficiale.

Per facilitare l'adesione dei pezzi stampati è stato dunque impiegato un piatto di stampa in polipropilene, poiché i materiali a base PP mostrano sufficiente adesione solo verso superfici con polarità simile. Inoltre, è stata impiegata la colla *Magigoo-3D printing adhesive for PP*, adibita alla stampa di provini in PP (Figura 2.22). Tale colla, da applicare sul piatto di stampa freddo prima dell'avvio del processo, massimizza l'adesione del provino sul piatto durante la stampa (grazie all'alta temperatura della piattaforma) e ne facilita il distacco a processo concluso. Per limitare gli effetti di deformazione dovuti ai gradienti termici, è stata azzerata l'intensità del flusso d'aria prodotto dalle ventole vicine agli ugelli, regolabile tramite pannello di controllo e software.

Nonostante questi accorgimenti, verso la fine del processo di stampa entrambe le tipologie di provini hanno mostrato perdita di adesione alla piattaforma in prossimità del perimetro dei provini; per limitarne l'incurvamento, durante la stampa il provino veniva dunque premuto tramite spatola.



Figura 2.22 – Colla Magigoo-3D printing adhesive for PP.

La schermata principale del pannello di controllo (Figura 2.23), posto sulla parte frontale della stampante, riporta tre voci selezionabili:

- *Print*. Dopo aver caricato il file dell'oggetto da stampare su una chiavetta, inseribile accanto al pannello di controllo, tale voce permette di avviare ed eventualmente interrompere il processo di stampa.
- *Preheat*. Permette di regolare la temperatura degli ugelli e del letto di stampa.

- *Tools*. Selezionando questa voce è possibile avviare una serie di azioni diverse, quali:
 - Caricamento/rimozione del filo: permette di azionare il meccanismo che tira e convoglia il filo nell’estrusore. A stampa conclusa, consente inoltre di azionare il funzionamento inverso, volto all’espulsione del filo dall’ugello.
 - Movimentazione: permette di regolare la posizione degli estrusori (piano xy) e quella del piatto di stampa (asse z).
 - Livellamento: costituisce l’insieme delle operazioni, automatiche e manuali, effettuate per regolare ed uniformare l’altezza del piatto di stampa lungo il piano xy. Se effettuato manualmente, il livellamento richiede l’utilizzo di una lima metallica (nel nostro caso di spessore pari a 20 μm), che viene fatta passare tra il piatto di stampa e gli ugelli; l’altezza della piattaforma viene regolata in modo tale che ci sia un lieve attrito tra la lima e gli ugelli. L’operazione del livellamento risulta fondamentale per un processo di stampa ottimale, poiché una distanza tra l’ugello e il piatto di stampa troppo elevata o troppo ridotta comporterebbe la scarsa adesione o lo spandimento del materiale stampato.

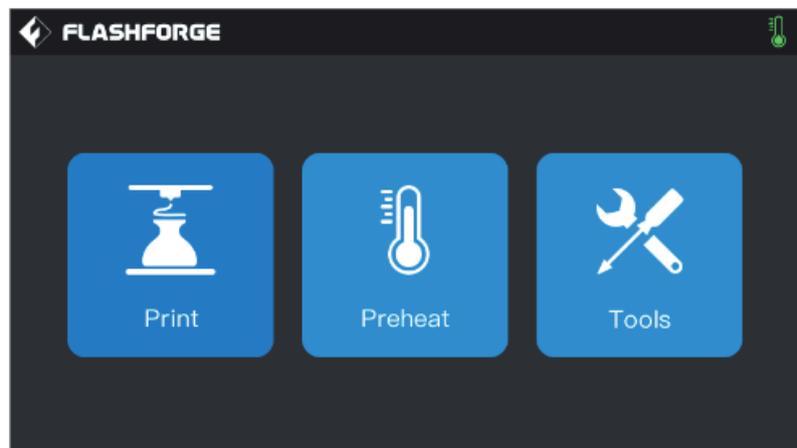


Figura 2.23 – Pannello di controllo della stampante Creator 3 Pro. [30]

Per la regolazione del processo di stampa dei provini viene impiegato il software *Simplify3D*. Si riporta in Figura 2.24 l’interfaccia principale del software, in cui vengono individuati vari riquadri:

- *Models*. Finestra in cui è possibile importare e selezionare i file CAD degli oggetti da stampare. Per questo lavoro sperimentale, sono stati utilizzati i modelli CAD di provini disegnati tramite software SOLIDWORKS 2020.
- *Processes*. Riquadro che permette la modifica dei parametri di processo.
- *Build Table*. Rappresenta la piattaforma di stampa e mostra la posizione dell’oggetto.
- *Tool Bar*. Dopo aver importato il modello CAD del pezzo da stampare, tale sezione permette di eseguire sull’oggetto una serie di comandi.
- *Preview and Print*. Riquadro che permette l’accesso all’anteprima di stampa (Figura 2.25), tramite cui è possibile animare strato per strato il processo di stampa e valutarne gli aspetti principali prima dell’esecuzione. Inoltre, fornisce alcune informazioni sul progetto di stampa in procinto di essere avviato, quali tempo di costruzione, lunghezza del filamento necessario, peso dell’oggetto, costo del materiale.

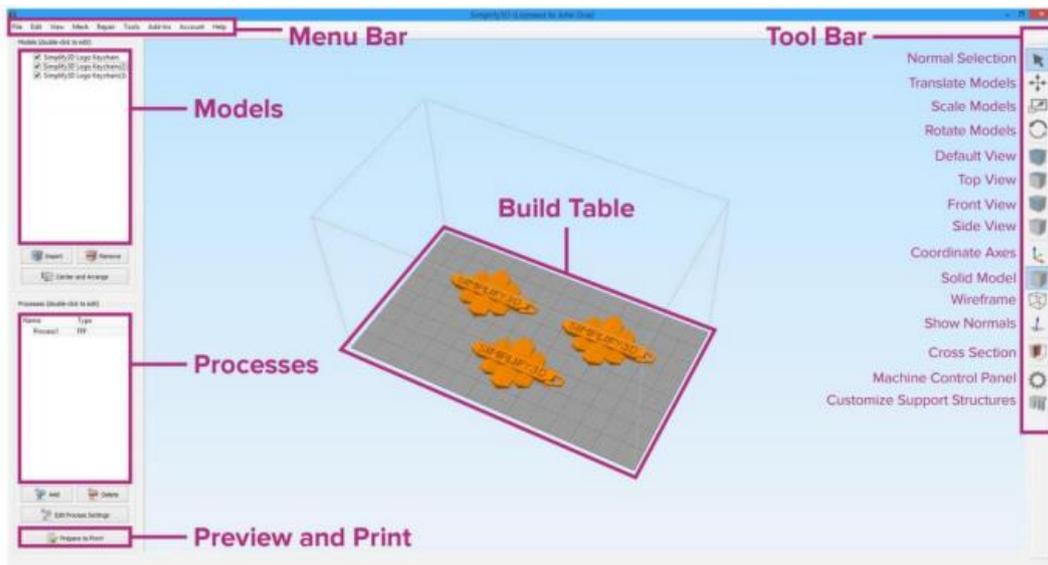


Figura 2.24 – Interfaccia principale del software Simplify3D. [31]

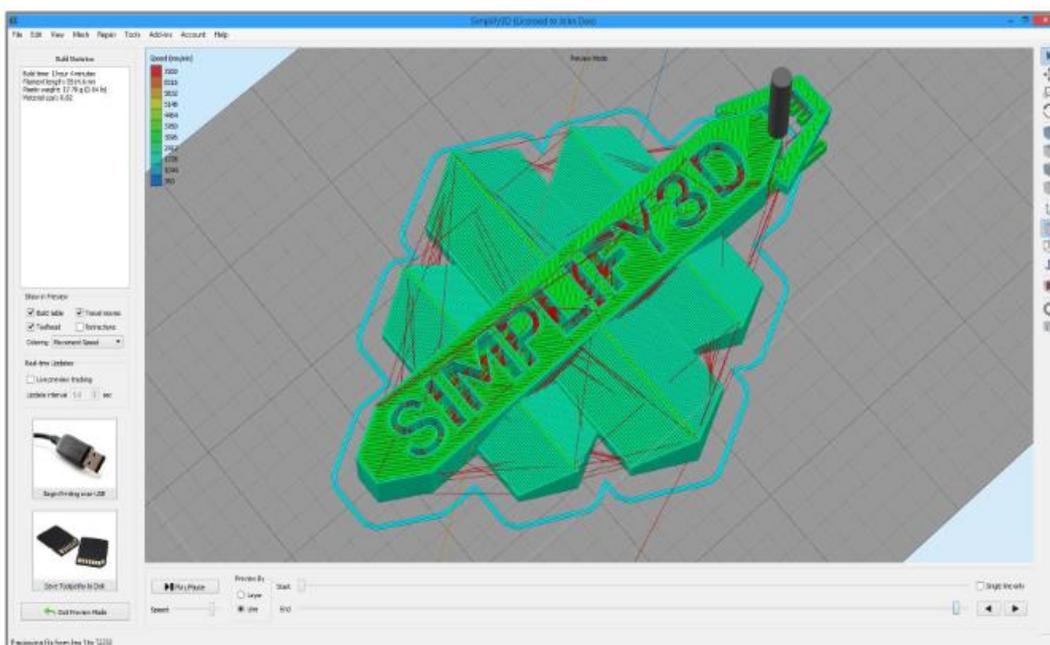


Figura 2.25 – Finestra di anteprima di stampa del software Simplify3D. [31]

Dalla sezione *Processes* viene dunque aperta la finestra che permette l'impostazione dei parametri di stampa (Figura 2.26). Poiché il quantitativo dei parametri di stampa regolabili è molto elevato e solo una parte di questi verrà effettivamente presa in considerazione nel suddetto lavoro di tesi, si procede ad una breve descrizione delle categorie in cui vengono raggruppati:

- *Extruder*. Considera i parametri relativi agli estrusori e alle modalità di estrusione; la ritrazione del materiale viene applicata per evitare sbavature (*oozing*) durante la movimentazione dell'ugello alla fine di ogni strato.

- *Layer*. Considera i parametri relativi agli strati del provino 3D, quali spessore, numero di quelli con riempimento 100% alla base ed in cima dell'oggetto da stampare, ed eventuali perimetri esterni.
- *Additions*. Permette di impostare e personalizzare la stampa di strutture esterne all'oggetto finale, quali *raft*, *skirt* e *brim*.
- *Infill*. Permette di definire la percentuale ed il pattern di riempimento, nonché il livello di sovrapposizione di ciascun layer sul perimetro.
- *Support*. Prevede la regolazione dei parametri relativi alle strutture di supporto di stampa.
- *Temperature*. Sezione dedicata all'impostazione delle temperature degli ugelli e della piattaforma di stampa.
- *Cooling*. Sezione dedicata alla regolazione delle ventole, in termini di intensità e di layer per i quali prevederne l'azionamento.
- *G-Code e Scripts*. Istruzioni specifiche per il funzionamento della stampante.
- *Speeds*. Permette di regolare le velocità di stampa, in particolare quelle con cui vengono costruite le pareti, le strutture di supporto ed il primo layer.
- *Other e Advanced*. Prevedono la regolazione di parametri avanzati inerenti alla tipologia di filamento, alla stampa contemporanea di più pezzi o alla stampa di un pezzo con più di un processo.

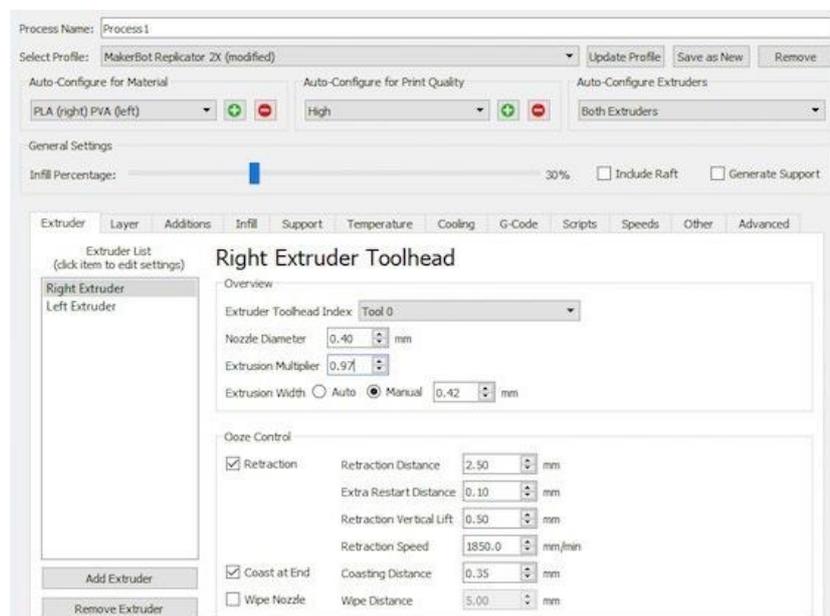


Figura 2.26 – Finestra per l'impostazione dei parametri di stampa. [32]

In questo lavoro di tesi, tramite stampa 3D sono state prodotte due tipologie di provini differenti:

- Provini tondi, di diametro pari a 25mm e spessore pari a 3mm, destinati alla caratterizzazione termica tramite Hot Disk;
- Provini "ossi di cane" ISO-527A-5A, per la caratterizzazione meccanica al dinamometro. Le dimensioni normate dei provini sono riportate in Figura 2.27; lo spessore è stato modificato rispetto a quello previsto dalla norma (=2mm) ed impostato pari a 3mm, per coerenza con i provini tondi.

I provini tondi sono stati prodotti per ogni materiale “puro” e per le “strutture combinate” di PP COPO/talco e PP COPO/30BN. Per “puro” si intende un provino 3D costituito interamente da un solo materiale, mentre per “strutture combinate” si intendono i provini 3D costituiti contemporaneamente da un certo numero di layer in PP COPO/talco e un certo numero di layer in PP COPO/30BN. In questo lavoro di tesi si è scelto di produrre tali strutture secondo tre diverse configurazioni, indicate come “7+8”, “12+3” e “3+9+3”. I provini “ossi di cane” sono stati invece prodotti in PP COPO/talco, PP COPO/30BN e per le loro strutture combinate 12+3 e 3+9+3.

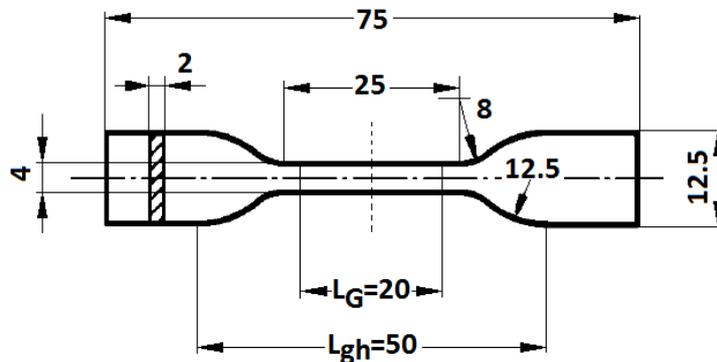


Figura 2.27 – Provino ISO-527A-5A. [33]

Come previsto, l’ottenimento dei provini stampati 3D è stato alquanto difficoltoso a causa dei limiti di stampabilità del PP COPO, utilizzato come matrice per ciascun materiale; di conseguenza, l’individuazione dei parametri di stampa ottimali è stata graduale e soggetta a continue correzioni.

Per la stampa di tutti i provini sono stati previsti alcuni accorgimenti comuni, quali assenza di raffreddamento indotto da ventole ed utilizzo della colla *Magigoo 3D printing adhesive for PP*, come precedentemente accennato. La temperatura di estrusione (T_e) è stata impostata pari a 260°C, per i filamenti di tutti i vari materiali. La temperatura della piattaforma (T_p) è stata impostata pari a:

- 50°C per i provini in PP COPO/talco e quelli combinati che prevedevano i layer in PP COPO/talco a contatto con la piattaforma;
- 70°C per i provini in PP COPO puro e in PP COPO/BN. Anche per questi era stato inizialmente previsto il riscaldamento della piattaforma a 50°C, ma si è notato che tale temperatura non garantiva una sufficiente adesione sul piatto dei provini, i quali iniziavano a staccarsi e a deformare durante il processo; aumentandone il valore a 70°C è stato parzialmente risolto tale problema.

Tutti i provini sono stati stampati con pattern di riempimento $\pm 45^\circ$ e spessore del filo di 0,2mm. Inoltre, dopo varie prove di stampa, tramite software Simplify3D (sezione *Processes, Additions*), è stato deciso di impostare per tutti i provini l’aggiunta della struttura chiamata *skirt*. Essa consiste in un contorno esterno che circonda l’oggetto da stampare, senza toccarlo; lo *skirt* viene stampato prima del pezzo 3D effettivo, ed aiuta l’estrusore a stabilire un flusso omogeneo del filamento di materiale estruso, al fine di evitare difetti nel primo layer dell’oggetto. Inizialmente, per migliorare l’adesione dei provini al piatto di stampa era stata presa in considerazione anche la stampa del *raft*. Si tratta di una struttura esterna che viene stampata sotto all’oggetto 3D effettivo, per fornirgli una

maggior stabilità sul piatto e limitarne gli effetti di warping. Tuttavia, l'idea è stata poi abbandonata perché i benefici teorici non erano così evidenti da giustificarne la stampa e l'utilizzo di materiale, alquanto limitato. Solo per la stampa degli ossi di cane interamente in PP COPO/30BN il raft è stato efficacemente impiegato: sfruttando il sistema dei due estrusori indipendenti ed in virtù della buona adesione tra PP COPO/talco e PP COPO/30BN, verificata in precedenza grazie alla stampa delle strutture combinate, è stato stampato il raft in PP COPO/talco, sopra cui poi è stato stampato l'osso di cane in PP COPO/30BN. Si mostra in Figura 2.28 una rappresentazione grafica delle due strutture esterne trattate.

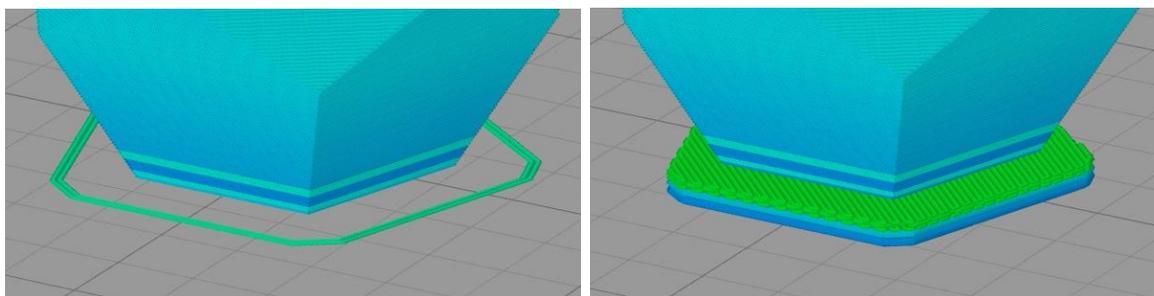


Figura 2.28 – Rappresentazione grafica delle strutture esterne skirt (a sinistra) e raft (a destra). [34]

La Tabella 2.5 riporta i parametri finali ottimali individuati per la stampa dei vari materiali:

Materiale	T_e [°C]	T_p [°C]	Infill [%]	Infill extrusion width [%]	Min. infill length [mm]	Extrusion width [mm]	Outline Overlap [%]	Solid Infill Underspeed [%]
PP COPO	260	70	100	100	0	0,48	40	80
PPCOPO/talco	260	50	100	100	0	0,48	40	80
PP COPO/BN	260	70	100	100	0	0,48	40	80

Tabella 2.5 – Parametri di processo impostati.

Al fine di minimizzare i vuoti tra i fili costituenti ogni layer, si è giocato sui parametri *Extrusion width* e *Solid infill underspeed*. Il primo parametro regola l'ampiezza del filamento estruso ed è stato gradualmente aumentato da 0,40mm a 0,48mm; il secondo parametro rappresenta la velocità con cui viene estruso l'interno del provino ed è stato diminuito da 100% a 80%, per permettere ai filamenti di spandersi meglio.

Per assicurare il riempimento ottimale del provino in corrispondenza del perimetro sono stati inoltre regolati i seguenti parametri:

- *Minimum infill length*, cioè la minima lunghezza stampabile; il suo valore è stato ridotto dallo standard di 5mm a 0mm;
- *Outline Overlap*, cioè il tasso di sovrapposizione tra il perimetro e il riempimento interno; il valore è stato aumentato da 15% a 40%.

2.3. Strumenti impiegati per la caratterizzazione dei provini

In questo paragrafo vengono descritte le tecniche e gli strumenti utilizzati per la caratterizzazione reologica, di conducibilità termica e meccanica dei compositi polipropilenici prodotti.

2.3.1. Caratterizzazione reologica – Reometro rotazionale

Per la caratterizzazione reologica delle varie formulazioni è stato impiegato il reometro a piani piatti paralleli ARES della TA Instruments (Figura 2.29). I campioni da analizzare vengono interposti tra due piatti metallici: quello inferiore, messo in rotazione da un motore connesso, impone al provino la deformazione, mentre quello superiore, statico, misura lo sforzo di taglio causato dalla deformazione del polimero grazie ad un trasduttore di forza ad esso collegato. Lo strumento, infatti, opera in controllo di deformazione. I piatti vengono posti in una camera dalle pareti in materiale refrattario, dalla temperatura ed atmosfera controllabili (azoto o aria). La temperatura a cui si vuole indagare il comportamento reologico del materiale, impostata tramite software e raggiunta grazie a delle resistenze, deve essere pari a quella di lavorazione del polimero.



Figura 2.29 – Reometro ARES di TA Instruments.

I campioni da reologia, ottenuti tramite stampaggio a compressione (Paragrafo 2.2.3), consistono in cilindri di diametro pari a 25mm e spessore 1mm.

Su tali campioni vengono effettuate in serie due diverse tipologie di prove:

- Prove di *dynamic strain sweep*: eseguite a temperatura e frequenza fissate, permettono la registrazione dei moduli G' e G'' in funzione della deformazione e l'individuazione del campo di viscoelasticità lineare;
- Prove di *dynamic frequency sweep*: eseguite a temperatura e deformazione costanti, forniscono le curve della viscosità complessa e dei moduli G' e G'' in funzione della velocità di deformazione; il valore di deformazione impostato viene ricavato dalla prova precedente di strain sweep, e corrisponde generalmente al limite superiore del range di valori che garantisce comportamento viscoelastico lineare.

In Tabella 2.6 si elencano i valori dei parametri impostati per analizzare i vari materiali. Tutte le prove sono state svolte in azoto.

Dynamic strain sweep test	Temperatura [°C]	Frequenza [rad/s]	Range deformazione [%]	Punti per decade
	260	10	0,1÷300	10

Dynamic frequency sweep test	Temperatura [°C]	Deformazione [%]	Range frequenza [rad/s]	Punti per decade
PP COPO	260	20	100÷0,1	10
PP COPO/talco	260	5	100÷0,1	10
PP COPO/15BN	260	5	100÷0,1	10
PP COPO/20BN	260	2	100÷0,1	10
PP COPO/30BN	260	2	100÷0,1	10

Tabella 2.6 – Parametri di processo impostati.

2.3.2. Caratterizzazione termica – DSC e Hot Disk

Per l'analisi di calorimetria a scansione differenziale (DSC) è stato impiegato lo strumento DSC Q20 della TA Instruments, riportato in Figura 2.30.

L'analisi DSC permette di misurare, in funzione della temperatura, la differenza tra i flussi termici del campione da analizzare e del riferimento, entrambi sottoposti ad una rampa termica [°C/min] controllata. Il campione, il cui peso è in genere compreso tra 6 e 8 mg, è posto in un crogiolo di alluminio ed inserito in una camera chiusa assieme ad un secondo crogiolo in alluminio, vuoto, corrispondente al riferimento. In funzione della temperatura viene rilevata la velocità del flusso di calore (dQ/dt) fornito dalla macchina per compensare l'effetto di fenomeni esotermici o endotermici coinvolgenti il campione e l'ambiente circostante, in modo da mantenere campione e riferimento alla stessa temperatura.



Figura 2.30 – DSC Q20 di TA Instruments.

Da tale analisi è possibile ricavare le temperature caratteristiche (temperatura di transizione vetrosa, temperatura di fusione e temperatura di cristallizzazione) e le entalpie di fusione e di cristallizzazione del campione.

Per tutte le analisi svolte in questo lavoro di tesi sono stati previsti ed effettuati tre cicli termici in aria:

- 1) riscaldamento da -50 a 220°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, per cancellare la storia termica del campione;
- 2) raffreddamento controllato per valutare temperatura ed entalpia di cristallizzazione;
- 3) riscaldamento per la valutazione delle temperature caratteristiche intrinseche del materiale.

Per calcolare la percentuale di cristallinità (χ_C) dei materiali prodotti è stata utilizzata la seguente formula (Equazione 2.1):

$$\chi_C = \frac{\Delta H_m}{(1-x)\Delta H_m^0} \times 100 \quad (\text{Equazione 2.1})$$

dove ΔH_m [J/g] è l'entalpia di fusione, ΔH_m^0 [J/g] è l'entalpia di fusione del polimero cristallino al 100% e x rappresenta la frazione in peso del filler. Come valore di riferimento per l'entalpia di fusione del PP cristallino al 100% è stato preso un valore pari a 207 J/g. [35]

Per la misura della conducibilità termica dei provini è stato impiegato l'Hot Disk TPS 2500 S, riportato in Figura 2.31. Si tratta di uno strumento in grado di caratterizzare termicamente i materiali in termini di conducibilità [W/mK], diffusività [m^2/s] e calore specifico [$\text{MJ}/\text{m}^3\text{K}$], a temperature comprese tra i -35 e i 200°C .

Alla base del suo funzionamento, dettagliato dalla norma ISO 22007-2 [36], vi è la tecnologia TPS (*Transient Plane Source*). Tale tecnologia prevede l'impiego di due provini del materiale da caratterizzare, tra i quali viene posto, a mo' di sandwich, un sensore. Durante il test, ai capi del sensore viene applicata una corrente per un determinato tempo, i cui valori sono entrambi impostati a scelta dell'operatore. Il sensore opera sia come resistenza riscaldante che come sonda di temperatura: tramite software viene dunque fornito il transiente di riscaldamento, dipendente dalla capacità dissipante del materiale che circonda il sensore stesso. Per limitare errori nei dati rilevati, eventualmente falsati da effetti di bordo e/o disomogeneità di contatto, si seleziona il tratto del transiente di riscaldamento più opportuno. L'analisi può essere eseguita in diverse modalità, isotropa o anisotropa, a seconda del campione da caratterizzare e delle informazioni ricercate.

L'analisi è non distruttiva e può essere eseguita su materiali di ogni natura, forma e geometria; gli unici vincoli risiedono nella superficie e nello spessore dei due campioni. La superficie deve essere la più liscia possibile, per assicurare un buon contatto con il sensore; lo spessore, invece, deve avere un valore almeno pari a quello del raggio del sensore, al fine di garantire la dissipazione del calore nel materiale che si vuole caratterizzare, e non in un altro mezzo. In commercio esistono vari sensori di Hot Disk®; in questo lavoro di tesi è stato utilizzato per tutte le prove il sensore 5465 in Kapton, costituito da un circuito a doppia spirale in nickel, caratterizzato da un raggio di 3,189mm (Figura 2.31).

I campioni, tra i quali è interposto il sensore, vengono bloccati tra due lastre metalliche; l'apparato viene dunque posto all'interno di un contenitore presente nel *chiller* (Figura 2.31) e fatto assestare alla temperatura impostata per un tempo sufficientemente elevato (circa 20min), tale da garantire l'omogeneità termica di tutti i componenti.

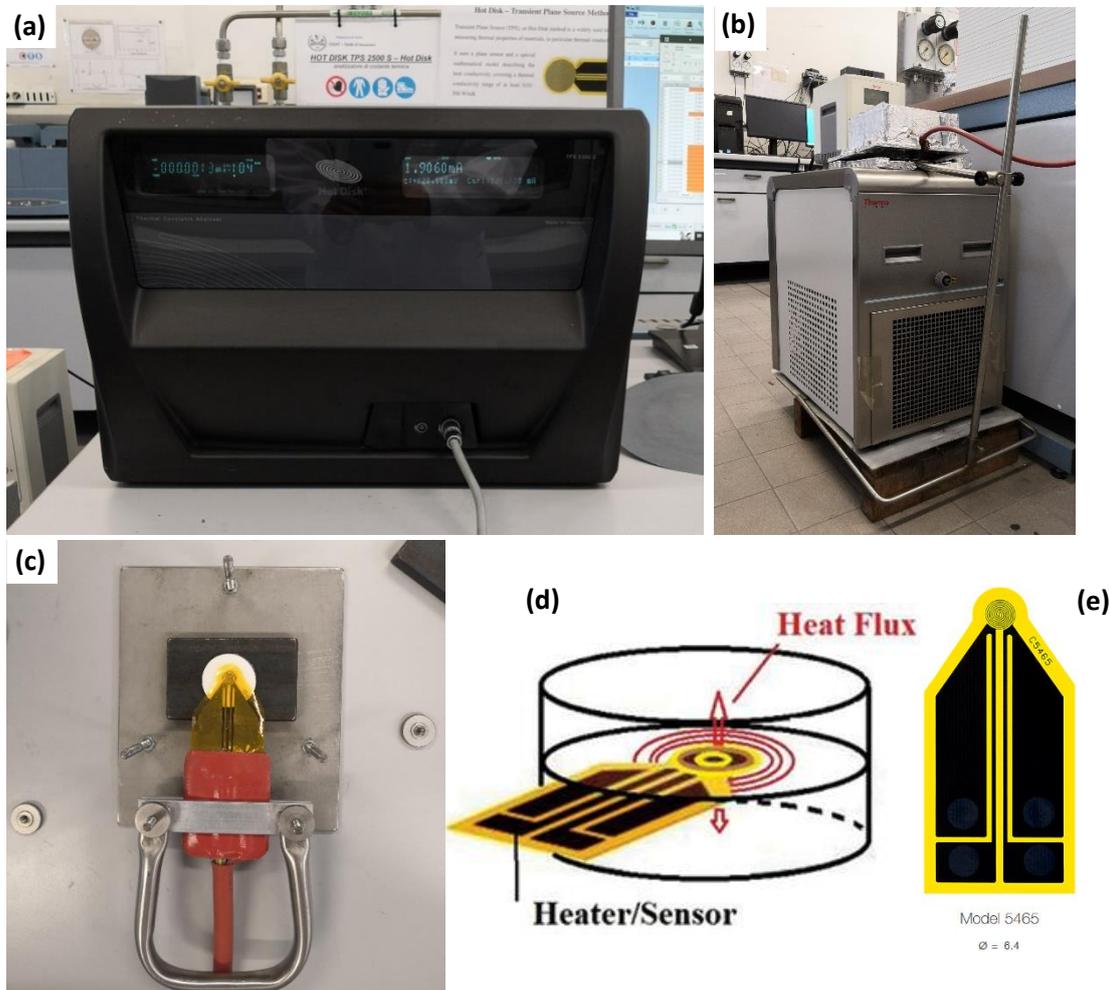


Figura 2.31 – a) Hot Disk TPS 2500 S; b) Chiller; c) Assetto sensore-campione-lastra metallica; d) Rappresentazione schematica del flusso di calore indotto dal sensore [37]; e) Sensore 5465 in Kapton.

In questo lavoro di tesi, i provini impiegati per le prove all'Hot Disk sono di due tipologie:

- Provini stampati a compressione, quadrati, di dimensioni 30x30x3 mm;
- Provini stampati 3D, circolari, di diametro 25mm e spessore 3mm.

Per la misura della conducibilità di bulk dei provini stampati a compressione è stato scelto il metodo *Bulk-isotropic module*; per i provini stampati 3D, puri e combinati, è stato scelto invece il metodo *Anisotropic module*, il quale ha permesso di valutare la conducibilità termica nelle direzioni assiale e radiale, e quindi l'effetto del processo di stampa 3D sulle proprietà termiche del materiale. I valori dei parametri impostati per tutte le prove vengono riportati nelle Tabelle 2.7 e 2.8.

Dopo una prima misura di prova, volta a individuare i valori di corrente e tempo più adeguati al materiale analizzato, per ogni tipologia di campione sono state svolte tre misure in serie intervallate

di 10min. Tra i parametri da settare sono richiesti i valori di profondità di analisi [mm] assiale e/o radiale, a seconda della modalità di prova. Il valore della grandezza assiale viene impostato pari allo spessore dei campioni, cioè 3mm; la grandezza radiale, invece, deve avere valore pari alla metà della differenza tra la larghezza del provino e quella del sensore, dipendendo così strettamente dalle dimensioni dei provini considerati. Nelle prove anisotrope, tra i parametri da settare è richiesto anche il calore specifico [MJ/m³K] del materiale in questione, ricavabile dalle prove isotrope all'Hot Disk dei provini stampati a compressione corrispondenti. La temperatura del chiller è stata impostata per tutte le prove pari a 23°C.

Materiale	Provino		Metodo	Heat power [mW]	Tempo di misura [s]
	Pressato	3D			
PP COPO	X		Isotropic, 1+3 scan	10	20
		X	Anisotropic, 1+3 scan	10	20
PP COPO/talco	X		Isotropic, 1+3 scan	10	10
		X	Anisotropic, 1+3 scan	10	10
PP COPO/15BN	X		Isotropic, 1+3 scan	10	10
		X	Anisotropic, 1+3 scan	10	10
PP COPO/20BN	X		Isotropic, 1+3 scan	10	10
		X	Anisotropic, 1+3 scan	10	10
PP COPO/30BN	X		Isotropic, 1+3 scan	10	10
		X	Anisotropic, 1+3 scan	10	20

Tabella 2.7 – Parametri di processo impostati per la misura all'Hot Disk dei provini puri.

Provino		Metodo	Heat power [mW]	Tempo di misura [s]
7+8	Lato PP COPO/30BN	Anisotropic, 1+3 scan	10	20
	Lato PP COPO/talco	Anisotropic, 1+3 scan	10	10
3+12	Lato PP COPO/30BN	Anisotropic, 1+3 scan	10	20
	Lato PP COPO/talco	Anisotropic, 1+3 scan	10	10
3+9+3	Lato PP COPO/30BN	Anisotropic, 1+3 scan	10	20

Tabella 2.8 – Parametri di processo impostati per la misura all'Hot Disk dei provini combinati.

Per i provini stampati 3D, puri e combinati, è stato necessario porre a contatto con il sensore le loro facce superiori; infatti, come esposto nel Paragrafo 2.2.5, le facce inferiori, nonostante mostrino in superficie una minore rugosità, grazie al contatto col piatto di stampa, sono meno piane rispetto a quelle superiori, a causa degli effetti di warping caratteristici del processo di stampa di materiali a base PP. Le facce superiori dei provini sono state quindi levigate con carta abrasiva per minimizzarne le asperità e massimizzarne il contatto con il sensore.

Per quanto riguarda le strutture combinate, è stato necessario effettuare due diverse serie di misurazioni, a seconda del lato considerato e messo a contatto con il sensore.

2.3.3. Caratterizzazione meccanica – Dinamometro

Per svolgere le prove di trazione e valutare così le proprietà meccaniche dei provini stampati 3D, è stato impiegato il dinamometro 5966 della ISTRON, riportato in Figura 2.32. Lo strumento è dotato di una traversa superiore mobile e di un sistema di afferraggi a chiusura pneumatica. Dopo aver definito il metodo di prova tramite software Bluehill Universal, specificando lo spessore reale del provino da testare, si procede con il suo inserimento fra le clamp dello strumento, cercando di posizionarlo in modo il più possibile perpendicolare alla traversa. Prima di avviare la prova è previsto uno step di precarico, volto a garantire la corretta distensione del provino. Al termine della prova, corrispondente alla rottura del provino, verrà fornita in output la curva sforzo-deformazione tipica delle prove a trazione, da cui potranno essere ricavati modulo elastico, sforzo massimo [MPa] e deformazione a rottura [%].

In questo lavoro di tesi sono stati testati al dinamometro cinque provini stampati 3D per ognuno dei seguenti materiali:

- PP COPO/talco;
- PP COPO/30BN;
- Strutture combinate 12+3 e 3+9+3 di PP COPO/talco e PP COPO/30BN.

Tali provini rispettano la norma ISO 527A-5A, con dimensioni come quelle riportate in Figura 2.27. La velocità di avanzamento della traversa mobile è stata impostata, per tutti i provini, pari a 1 mm/min, per ricavare con precisione il modulo elastico, e pari a 10 mm/min una volta superata una deformazione di 0,25%, in modo da portare il provino più velocemente a rottura.



Figura 2.32 – Dinamometro Instron 5966.

2.3.4. Caratterizzazione morfologica, topografica e composizionale – SEM

Nel suddetto lavoro sperimentale di tesi, è stato impiegato un microscopio elettronico a scansione (SEM) EVO 15 di Zeiss (Figura 2.33) per caratterizzare la morfologia e la composizione di tre diverse tipologie di campioni:

- estrusi dei materiali caricati con BN, ottenuti tramite estrusore bivate co-rotante;
- filamenti per stampa 3D dei materiali caricati con talco e BN, ottenuti tramite Felfil-evo e valutati anche da un punto di vista topografico;
- provini 3D per Hot Disk delle strutture combinate 12+3, 3+12 e 3+9+3.

Lo strumento prevede l'invio sulla superficie del campione di un fascio di elettroni, emessi per effetto termoionico da un filamento di tungsteno e focalizzati tramite lenti elettromagnetiche e bobine di deflessione. Dall'interazione tra fascio elettronico e superficie del campione, è possibile rilevare tramite appositi detector diverse tipologie di segnale, derivanti da:

- Elettroni secondari (SE): generati da urti anelastici tra il fascio di elettroni primario e gli elettroni del campione analizzato, essi forniscono informazioni relative alla topografia della superficie del campione;
- Elettroni retro-diffusi (BSE): derivano dall'urto elastico che il fascio di elettroni subisce con il materiale; l'informazione fornita da questo segnale è di tipo composizionale;
- Raggi X: generati da urti anelastici tra il fascio di elettroni primario e gli elettroni del campione analizzato, essi forniscono informazioni di tipo composizionale qualitativa e semi-quantitativa tramite analisi *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS).

È bene ricordare che l'analisi, per essere efficace, necessita di un ambiente di vuoto ($p < 10^{-3}$ Pa) e di campioni superficialmente conduttivi. [38]

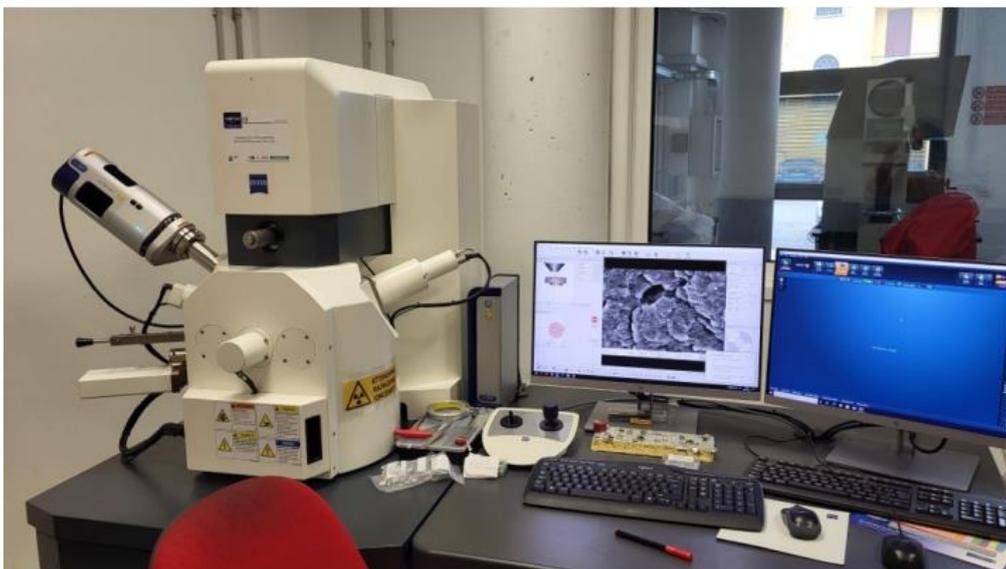


Figura 2.33 – SEM EVO 15 di Zeiss.

Tutte le varie tipologie di campioni da sottoporre all'analisi hanno subito rottura fragile dopo immersione in azoto liquido, al fine di garantire e non alterare tramite deformazione plastica la reale morfologia del campione. I campioni sono stati dunque fissati sui supporti tramite nastro biadesivo al carbonio e scotch in alluminio (Figura 2.34). Infine, a fronte della natura polimerica e quindi isolante dei campioni, questi sono stati sottoposti ad un trattamento di metallizzazione, per renderne conduttiva la superficie; in particolare, è stato depositato un sottile strato di oro.

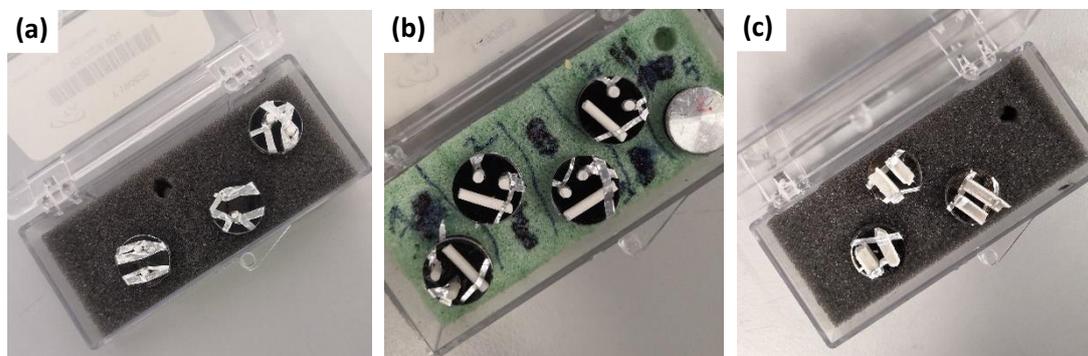


Figura 2.34 – Campioni post rottura fragile per analisi al SEM: a) Estrusi dei materiali caricati con BN; b) Fili per stampa 3D dei materiali caricati con talco e BN; c) Provini 3D combinati 12+3, 3+12 e 3+9+3.

Per valutare la distribuzione, dispersione e adesione delle cariche nella matrice, i provini degli estrusi e dei filamenti per stampa 3D sono stati posizionati verticalmente nel portacampione, così da esporne la sezione trasversale alla sonda elettronica. In più, i filamenti per stampa 3D sono stati anche posizionati orizzontalmente nel portacampione, per valutarne le dimensioni, topografia e rugosità.

Per quanto riguarda i provini 3D combinati, invece, è doveroso indicare che la rottura fragile in azoto ha richiesto qualche accorgimento in più rispetto ai casi precedenti. Infatti, per ottenere le superfici trasversali piane dei provini e valutarne la morfologia, è stato necessario considerare l'orientamento dei filamenti costituenti i vari layer (impostato a $\pm 45^\circ$) ed effettuare la rottura in direzione il più possibile parallela/trasversale a questi. Non sempre questa operazione è risultata semplice, a causa della struttura combinata dei provini che tendeva a indurre la rottura preferenziale lungo l'interfaccia tra i due diversi materiali (PP COPO/talco e PP COPO/30BN).

3. Risultati e discussione

In questo capitolo verranno discussi i risultati delle prove e delle analisi svolte sui vari materiali. In particolare, la prima parte sarà dedicata alla caratterizzazione termica (DSC), reologica e morfologica dei compound, mentre la seconda parte si concentrerà sulla qualità morfologica e superficiale dei filamenti dei vari materiali, ottenuti tramite Felfil-evo. Successivamente verranno riportati e discussi i risultati relativi alle prove di conducibilità termica ed alle prove meccaniche dei vari campioni 3D.

3.1. Caratterizzazione dei compound

3.1.1. DSC

Come descritto nel Paragrafo 2.3.2., le analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC) sono state effettuate in aria impostando, per ogni materiale, tre cicli di temperatura: un primo riscaldamento da -50 a 220°C a 10°C/min, un raffreddamento controllato ed un secondo riscaldamento, nelle stesse condizioni del primo. Si riportano in Figura 3.1 le curve DSC del secondo e del terzo ciclo termico, dato che il primo è stato effettuato puramente per eliminare la storia termica del materiale, mentre in Tabella 3.1 vengono riportati i corrispondenti valori di temperatura di fusione (T_f), entalpia di fusione (ΔH_{fus}) e frazione cristallina (χ_c).

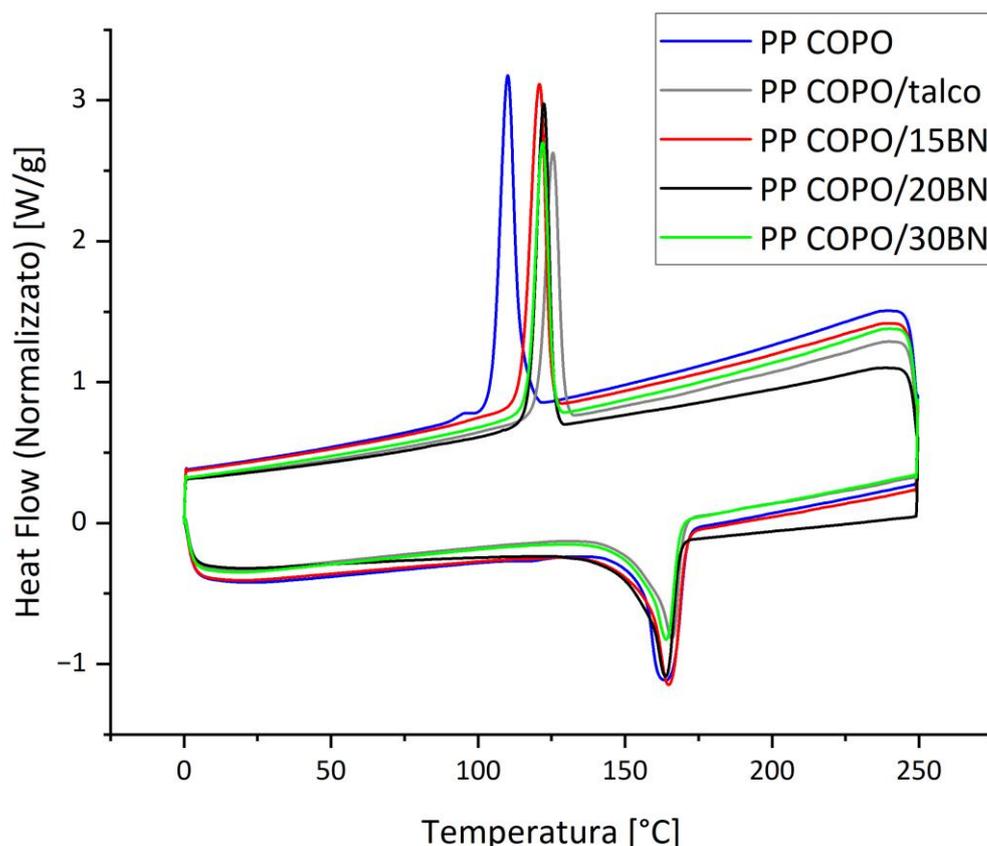


Figura 3.1 – Curve DSC dei vari materiali.

Materiale	T_f [°C]	T_c [°C]	Entalpia di fusione ΔH_{fus} [J/g]	Cristallinità χ_c [%]
PP COPO	164,3	110,1	82,3	39,7
PP COPO/talco	166,0	125,5	60,5	42,1
PP COPO/15BN	165,0	120,9	80,2	46,6
PP COPO/20BN	163,9	122,4	70,6	44,0
PP COPO/30BN	164,1	121,9	59,5	40,7

Tabella 3.1 – Valori di temperatura di fusione (T_f), temperatura di cristallizzazione (T_c), entalpia di fusione (ΔH_{fus}) e cristallinità (χ_c), ricavati dalle curve DSC dei vari materiali.

In generale si osserva che l'aggiunta di cariche non altera in maniera significativa i valori di temperatura di fusione del PP COPO mentre la temperatura di cristallizzazione aumenta di circa 10-15° nei materiali caricati.

Dai risultati ottenuti emerge inoltre che, nelle concentrazioni considerate, il talco e il BN fungono da agenti nucleanti, aumentando dunque il valore percentuale di cristallinità rispetto al PP COPO puro. Questo aspetto, in contrasto con quanto teoricamente previsto, può avere un effetto negativo sulla stampabilità dei vari materiali, a causa del maggiore ritiro volumetrico indotto in fase di solidificazione del fuso. Inoltre, l'effetto nucleante va diminuendo per quantitativi crescenti di BN: rispetto alla matrice pura di PP COPO, aggiungendo il 15wt% di BN la cristallinità del compound aumenta di circa il 7%, mentre aggiungendo il 30wt% di BN la cristallinità del compound torna ad un valore praticamente invariato rispetto a quello del PP COPO puro. Anche il talco funge da nucleante, anche se in misura minore rispetto al BN.

3.1.2. Reologia

Uno degli aspetti fondamentali da valutare nello studio della processabilità di un materiale è il suo comportamento reologico. Nel caso particolare del presente lavoro di tesi, ai fini della stampabilità 3D del materiale è importante che questo mostri un comportamento non-newtoniano, caratterizzato da elevata viscosità a bassa frequenza (yield stress) e shear thinning ad alta frequenza. In questo modo, durante l'estrusione tramite ugello il fuso polimerico risulta sufficientemente fluido e caratterizzato da una viscosità sufficientemente bassa, tale da facilitare la deposizione del filamento col pattern desiderato; d'altra parte, in condizioni di zero-shear il filamento depositato vede un aumento della sua viscosità (yield stress), che gli permette di mantenere la forma senza colare.

Tutte le analisi reologiche sono state effettuate a 260°C e svolgendo per ogni materiale una prova preliminare di *strain sweep*, seguita da una prova di *frequency sweep*. In quest'ultima tipologia di prove, per ogni campione analizzato è stato impostato un valore di ampiezza di deformazione sufficientemente basso tale da garantire la risposta reologica all'interno del campo viscoelastico lineare. Si riportano in Figura 3.2 le curve reologiche di *frequency sweep* dei vari materiali, grazie a cui si può confrontare la relazione che lega la viscosità e la velocità di deformazione corrispondenti.

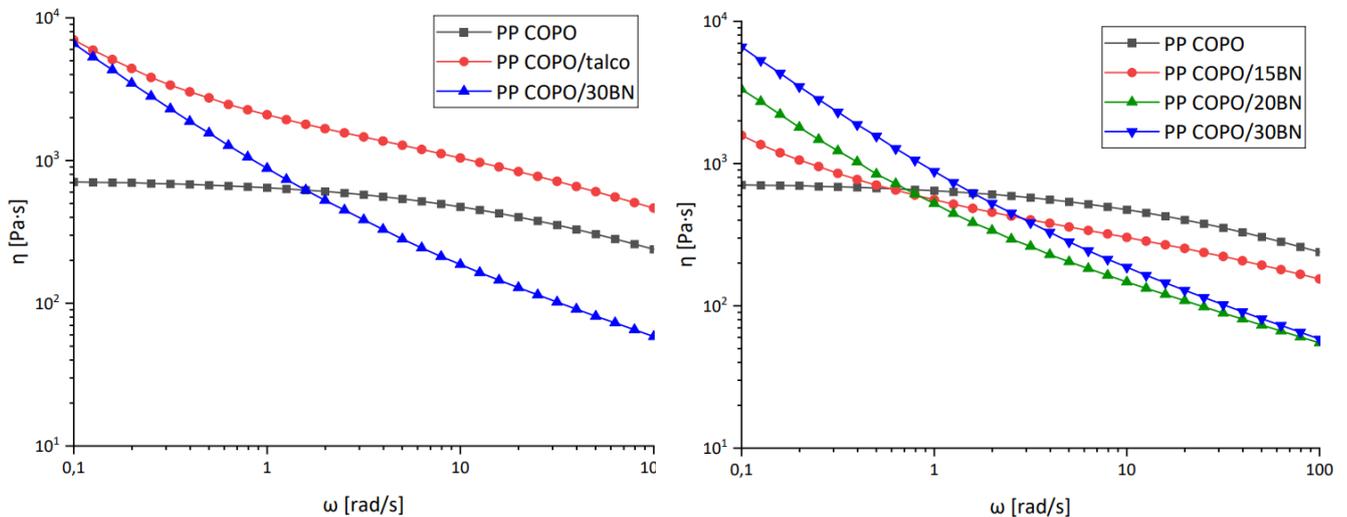


Figura 3.2 – Confronto tra curve reologiche di: PP COPO, PP COPO/talco e PP COPO/30BN (a sinistra); PP COPO e PP COPO/BN (a destra).

Come previsto e già dimostrato da precedenti lavori di tesi [2] [3], l'aggiunta di entrambe le cariche migliora la stampabilità 3D del materiale di base, enfatizzandone il carattere non-newtoniano. Rispetto al PP COPO puro, infatti, la presenza dei filler solidi interagenti con la matrice ostacola i processi di rilassamento delle macromolecole polimeriche; si nota quindi nei compound PP COPO/talco e PP COPO/BN la scomparsa del plateau newtoniano, un aumento dei valori di viscosità a basse frequenze (*yield stress*) ed un'accentuazione dello *shear thinning* nel range ad alte frequenze.

Considerando i compound caricati con BN, si può notare come per concentrazioni crescenti di BN si verifichi un graduale aumento dei valori di viscosità complessa a basse frequenze (0,1 rad/s) ed una diminuzione progressiva ad alte frequenze (100 rad/s). In particolare, le curve del PP COPO/20BN e del PP COPO/30BN mostrano shear thinning confrontabile ed un valore di viscosità complessa ad alte frequenze simile, pari a circa 60 Pa·s, suggerendo l'ipotesi che dal 20wt% di BN caricato venga raggiunta una condizione di saturazione dell'effetto del filler.

Confrontando i compound contenenti talco e il 30wt% di BN, si nota che l'aggiunta delle due cariche comporta un comportamento reologico simile, ma il PP COPO/30BN mostra valori di viscosità ad alti shear rate minori ed uno shear thinning più accentuato rispetto al PP COPO/talco; il valore di viscosità complessa a bassi shear rate, invece, è circa lo stesso.

Le curve sperimentali di frequency sweep sono state in seguito fittate tramite un modello modificato di Carreau [39], di cui si riporta di seguito l'equazione (Equazione 3.1):

$$\eta(\omega) = \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^2]^{\frac{n-1}{2}} + \frac{\sigma_0}{\omega} \quad (\text{Equazione 3.1})$$

dove η_0 è la viscosità a zero-shear, λ è il tempo di rilassamento, ω è la frequenza, n esprime la pendenza della curva reologica nella zona di shear thinning e σ_0 è lo yield stress.

Si riportano in Tabella 3.2 i valori di yield stress σ_0 ricavati; i valori di σ_0 per i campioni in PP COPO e PP COPO/BN sono stati ottenuti considerando solo valori di shear rate minori di 10, mentre per quello in PP COPO/talco si sono considerati valori di shear rate minori di 1.

Campione	σ_0 [Pa]
PP COPO	2,0
PP COPO/talco	523,8
PP COPO/15BN	99,7
PP COPO/20BN	309,6
PP COPO/30BN	643,4

Tabella 3.2 – Valori di yield stress (σ_0) ricavati dalle curve di frequency sweep dei vari materiali.

3.1.3. Analisi SEM

Le proprietà termiche di conducibilità termica dei compositi caricati con BN e dei relativi provini 3D dipendono strettamente dalla loro morfologia interna. Per valutare distribuzione e dispersione della carica nella matrice organica, si considerano le micrografie SEM dei compound estrusi, eseguite in modalità backscattered a vari ingrandimenti sulla sezione trasversale dei campioni.

Si riportano in Figura 3.3 gli ingrandimenti 500x e 2500x della sezione dell'estruso di PP COPO/15BN. Si osserva che sia la distribuzione che la dispersione delle cariche nella matrice polimerica non sono ottimizzate; infatti, non si riesce a distinguere la forma lamellare delle placchette di BN, raggruppate in agglomerati adirezionali con dimensioni dell'ordine di qualche unità di μm (evidenziati in rosso nell'immagine).

La compatibilità chimica e l'adesione tra BN e PP COPO sembrano essere invece buone; tale aspetto vale per tutti i compound PP COPO/BN prodotti. Nelle micrografie SEM, in giallo, si indicano le particelle micrometriche di PE che sono presenti nel materiale PP COPO; i vuoti visibili, della stessa forma e dimensione delle sfere di PE, rappresentano i punti complementari della sezione in cui prima della frattura erano situate le particelle, poi rimaste sulla controparte di estruso.

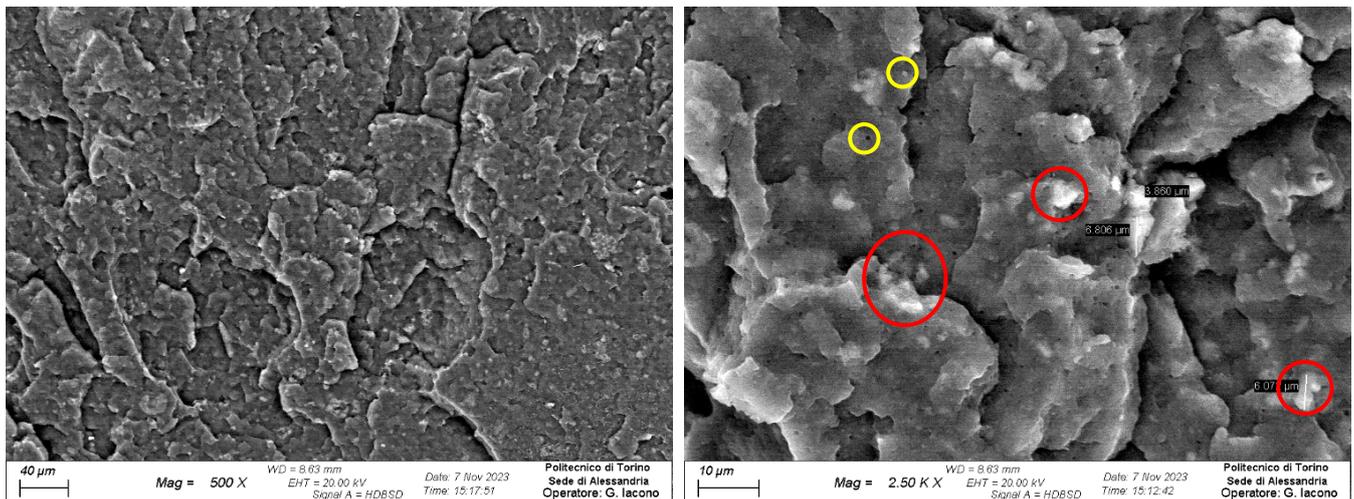


Figura 3.3 – Immagini SEM a 500x e 2500x del compound estruso PP COPO/15BN.

Per facilitare la visualizzazione della distribuzione e della dispersione della carica, si riportano in Figura 3.4 e Tabella 3.3 i risultati ottenuti accoppiando il microscopio con un rilevatore EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Tale microanalisi ha permesso di apprezzare più facilmente e confermare la presenza di agglomerati di BN. Per l’analisi dei risultati si è scelto di considerare e riportare solo le mappature del carbonio e dell’azoto, e non quella del boro, in quanto il basso peso atomico di quest’ultimo lo rende difficilmente rilevabile e potrebbe alterare/rendere inattendibile i risultati della mappatura EDS.

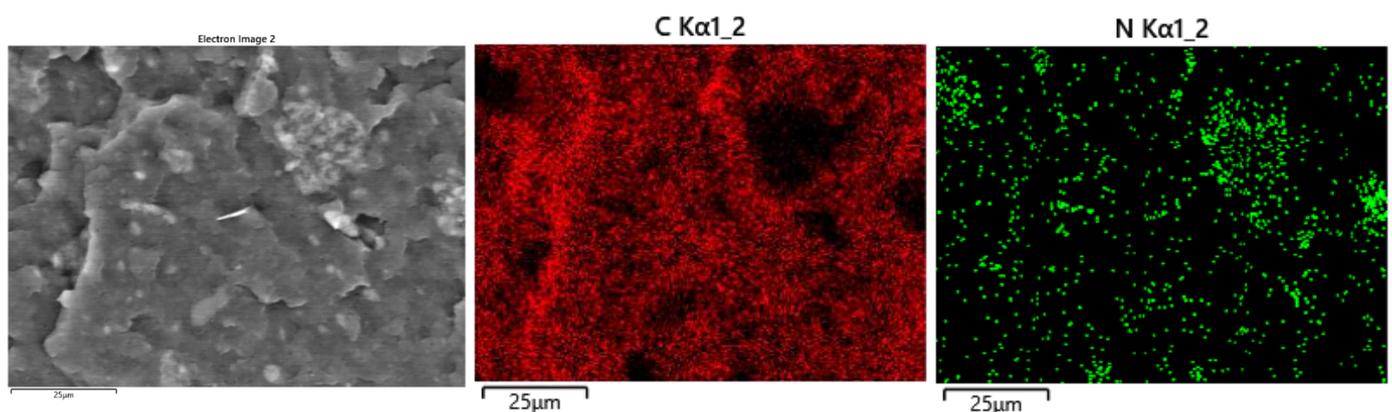


Figura 3.4 – Mappatura EDS di carbonio ed azoto nella zona riportata dell’estruso PP COPO/15BN.

Elemento	[wt%]
C	73,8
N	21,7
O	1,6

Tabella 3.3 – Frazioni in peso degli elementi rilevati nell’immagine riportata in Figura 3.4.

In Tabella 3.4 vengono infine riportate le frazioni in peso degli elementi rilevati, tramite analisi EDS, nelle zone evidenziate in Figura 3.5.

	C [wt%]	N [wt%]	B [wt%]	O [wt%]
Spettro 1	39,3	35,8	23,3	0,6
Spettro 2	26,3	41,7	28,9	2,1
Spettro 3	85,9	8,1	4,4	/

Tabella 3.4 – Frazioni in peso degli elementi rilevati nell'immagine SEM riportata in Figura 3.5.

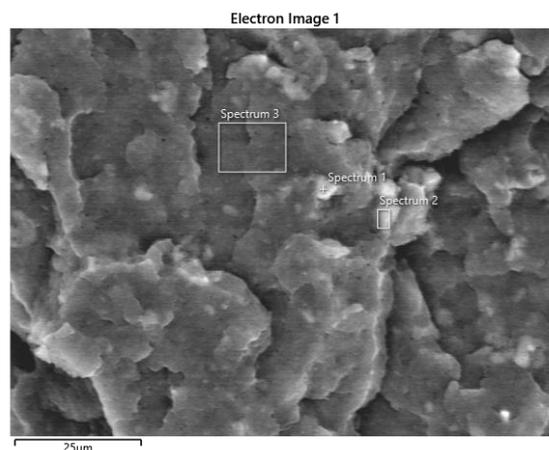


Figura 3.5 – Immagine SEM del l'estruso PP COPO/15BN.

Come previsto, tra gli elementi rilevati sono presenti il carbonio, alla base della matrice organica di PP COPO, l'azoto ed il boro della carica aggiunta. Considerando le percentuali in peso rilevate e le masse atomiche dell'azoto (14,01 u) e del boro (10,81 u), si può confermare la stechiometria della carica BN, a fronte del rapporto di circa 1:1 che lega i due elementi.

Si riportano in Figura 3.6 gli ingrandimenti 500x e 2500x della sezione dell'estruso di PP COPO/20BN, mentre in Figura 3.7 e Tabella 3.5 i risultati della mappatura EDS degli elementi. Anche in questo caso si evidenziano in rosso e in giallo, rispettivamente, gli agglomerati di BN e le particelle/vuoti dettati dal PE presente nella matrice.

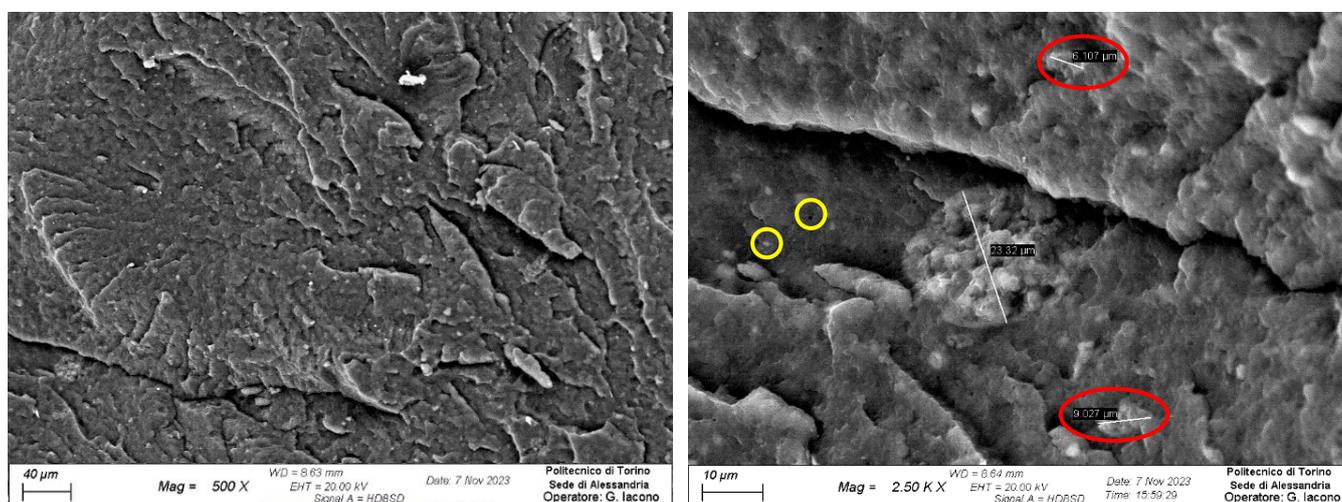


Figura 3.6 – Immagini SEM a 500x e 2500x del compound estruso PP COPO/20BN.

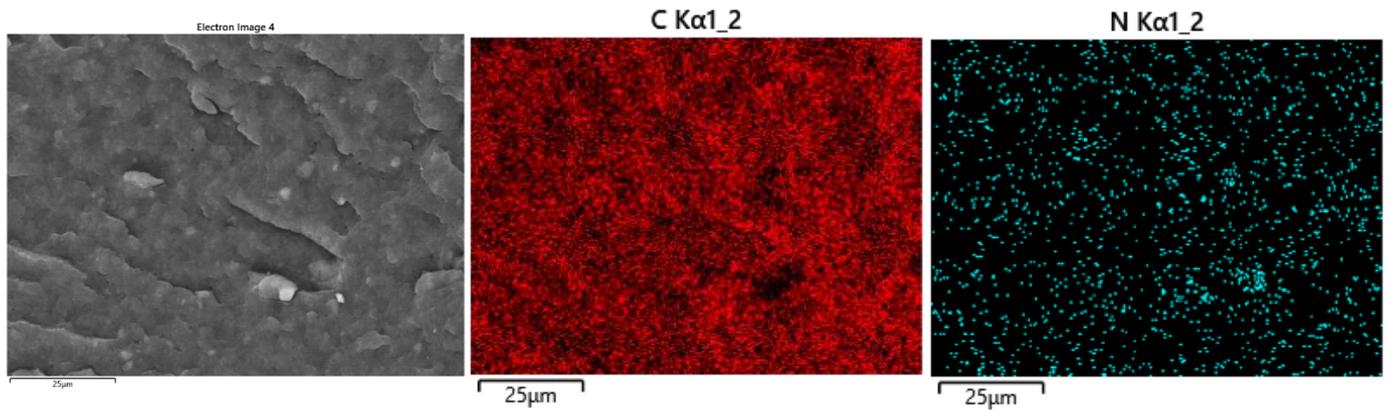


Figura 3.7 – Mappatura EDS di carbonio ed azoto nella zona riportata dell’estruso PP COPO/20BN.

Elemento	[wt%]
C	77,0
N	11,5
B	8,4
O	1,6

Tabella 3.5 – Frazioni in peso degli elementi rilevati nell’immagine riportata in Figura 3.7.

Rispetto al caso precedente, nel PP COPO/20BN si osserva che le lamelle inorganiche sono meglio distribuite ma sempre comunque non perfettamente disperse, in quanto sono presenti degli agglomerati dell’ordine di qualche unità di μm . La migliore distribuzione della carica potrebbe essere legata al processo produttivo del compound che, diversamente dal PP COPO/15BN e dal PP COPO/30BN, ottenuti all’estrusore Leistritz, è stato prodotto tramite il Process 11 di ThermoFisher Scientific; nonostante questa caratteristica, come verrà spiegato nel Paragrafo 3.3, dal punto di vista delle proprietà termiche il compound non mostra significative differenze.

Si riportano in Tabella 3.6 le frazioni in peso degli elementi rilevati nelle zone evidenziate in Figura 3.8; anche in questo caso, la stechiometria del BN è rispettata.

	C [wt%]	N [wt%]	B [wt%]	O [wt%]
Spettro 4	26,0	38,6	30,0	2,5
Spettro 5	77,9	8,4	8,1	2,0
Spettro 6	24,1	38,0	31,3	3,9

Tabella 3.6 – Frazioni in peso degli elementi rilevati nell’immagine SEM riportata in Figura 3.8.

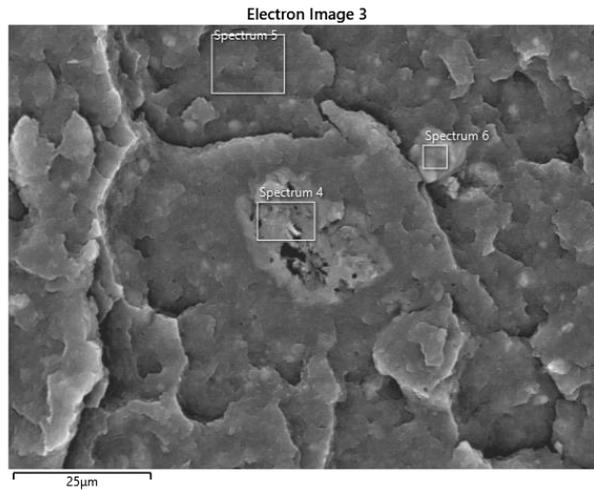


Figura 3.8 – Immagine SEM del l'estruso PP COPO/20BN.

Infine, si considerano le micrografie SEM a 500x e 1000x del PP COPO/30BN, mostrate in Figura 3.9, ed i risultati della mappatura EDS (Figura 3.10 e Tabella 3.7).

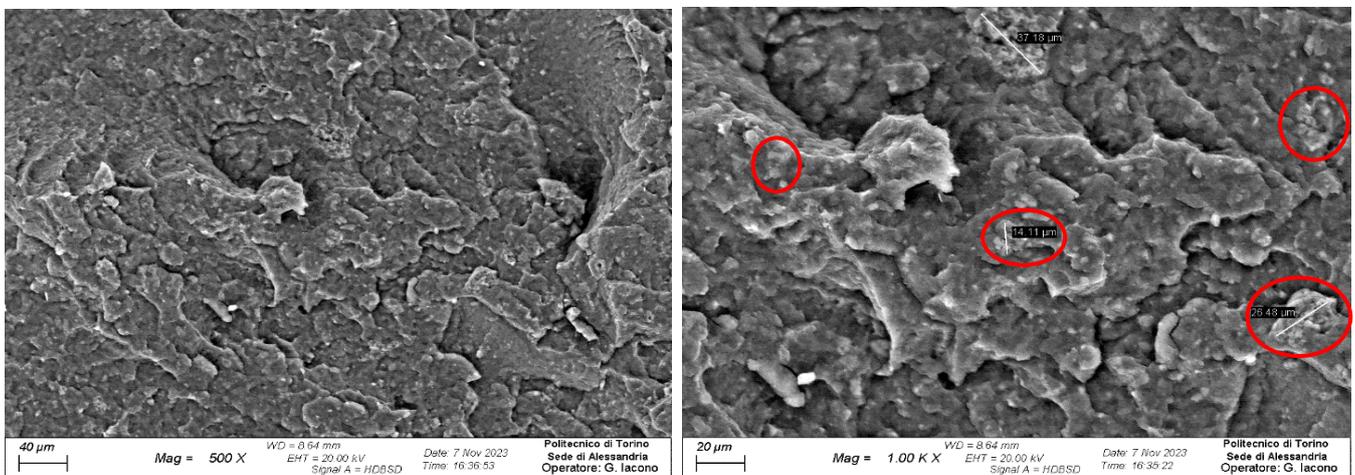


Figura 3.9 – Immagini SEM a 500x e 1000x del compound estruso PP COPO/30BN.

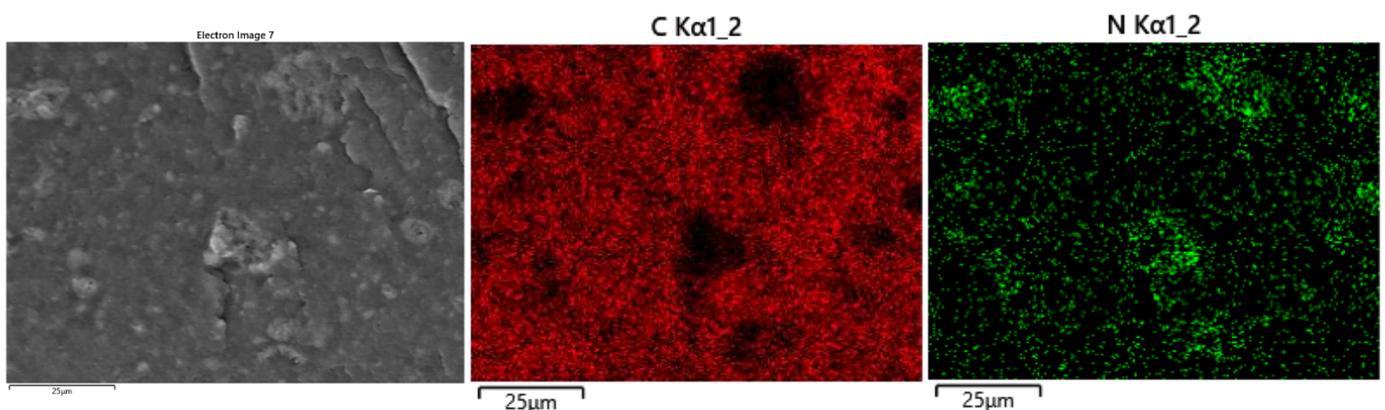


Figura 3.10 – Mappatura EDS di carbonio ed azoto nella zona riportata dell'estruso PP COPO/30BN.

Elemento	[wt%]
C	60,8
N	29,8
O	4,2

Tabella 3.7 – Frazioni in peso degli elementi rilevati nell'immagine riportata in Figura 3.10.

Analogamente al PP COPO/15BN, il compound PP COPO/30BN mostra distribuzione e dispersione non ottimizzate, come si può notare dalla presenza di agglomerati di BN, evidenziati in rosso, e dalla mappatura degli elementi. Gli agglomerati presenti, con dimensioni che raggiungono anche i 40 μm , sono tendenzialmente più grandi rispetto a quelli dei casi precedenti a causa della maggiore frazione in peso della carica aggiunta, che ne limita ulteriormente la capacità di dispersione.

Si riportano in Tabella 3.8 le frazioni in peso degli elementi, rilevati nelle zone evidenziate in Figura 3.11; il boro e l'azoto presenti rispettano la stechiometria della carica BN.

	C [wt%]	N [wt%]	B [wt%]	O [wt%]
Spettro 7	37,8	36,0	23,5	1,0
Spettro 8	31,6	39,9	25,9	/
Spettro 9	74,9	12,9	9,4	0,9
Spettro 10	72,9	14,0	9,8	1,0

Tabella 3.8 – Frazioni in peso degli elementi rilevati nell'immagine SEM riportata in Figura 3.11.

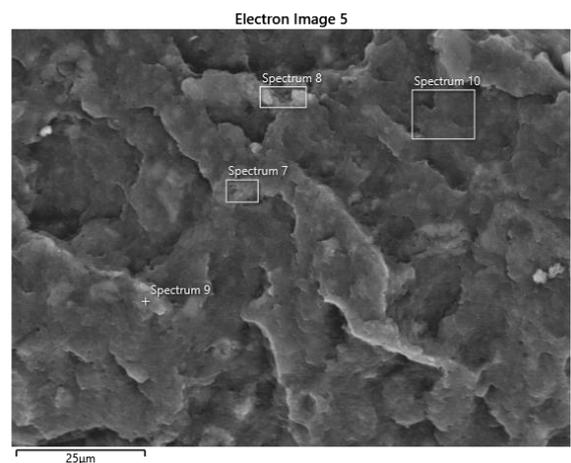


Figura 3.11 – Immagine SEM dell'estruso PP COPO/30BN.

3.2. Caratterizzazione dei filamenti per stampa 3D

Per valutare la qualità dei filamenti per stampa 3D dei vari materiali, prodotti tramite Felfil-evo, si analizzano le immagini SEM della sezione e della superficie dei filamenti di PP COPO/talco e PP COPO/BN, ottenute al microscopio elettronico a scansione in modalità “elettroni secondari”. Inoltre, per capire se il processo di filatura ha influenza sulla morfologia interna del composito e quindi indagare eventuali effetti di allineamento della carica nella matrice, si effettuano microanalisi EDS sulla sezione dei vari campioni.

Si riporta in Figura 3.12 la superficie di frattura del filamento di PP COPO/talco. Tenendo conto che la superficie osservata non è perfettamente piana, si può comunque notare che la sezione non è del tutto circolare e il diametro non è costante, mostrando valori anche inferiori rispetto a quelli del range adatto per la stampa 3D ottimale dei campioni ($1,75\pm 0,1\text{mm}$). Questo aspetto conferma quanto descritto nel Paragrafo 2.2.4., cioè che la fase di filatura dei vari materiali non è stata sempre semplice ed i filamenti ottenuti non rispettano in alcuni tratti i requisiti di circolarità della sezione; comunque, in fase di stampa 3D sono stati impiegati solo tratti di fili in cui la discrepanza misurata tra i due diametri trasversali della sezione circolare era al massimo pari a 0,1mm.

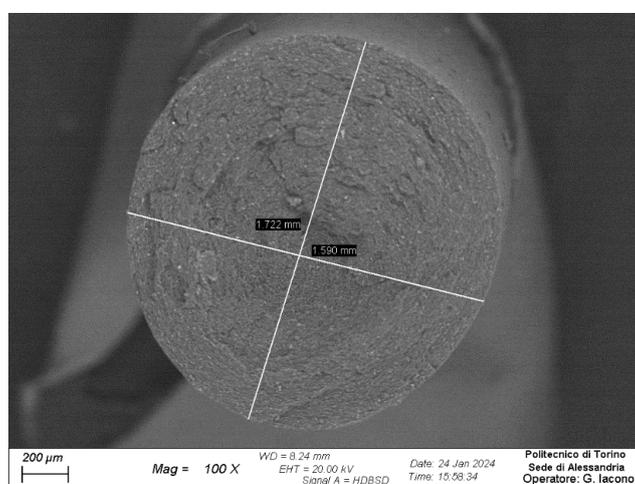


Figura 3.12 – Immagine SEM della sezione del filamento in PP COPO/talco.

La Figura 3.13 mostra la superficie laterale di un tratto del filamento, osservata a diversi ingrandimenti. A 50x si può apprezzare l’uniformità del diametro del filo: considerando quattro diversi punti, si può affermare che il filo ha un diametro costante, con valore medio di 1,77mm e deviazione standard pari a 0,01mm. La superficie del filo, macroscopicamente liscia, risulta comunque caratterizzata da micro-rugosità, come si può notare nell’immagine a 250x, in cui viene mostrato un particolare della superficie. Comunque, tale caratteristica non impatta significativamente sul processo di stampa 3D e sui provini successivamente così realizzati.

In Figura 3.14 e Tabella 3.9 si riportano i risultati della mappatura chimica degli elementi effettuata in una zona della sezione del filo. In particolare, la microanalisi EDS ha rilevato la presenza di silicio, magnesio ed ossigeno, elementi costituenti delle lamelle di talco. Queste ultime mostrano buona distribuzione e dispersione nella matrice, nonché un certo allineamento lungo l’asse longitudinale del filo, dettato dal processo di estrusione. La percentuale di oro rilevata è invece dovuta al trattamento di metallizzazione, effettuato sulla superficie del campione per poter svolgere l’analisi.

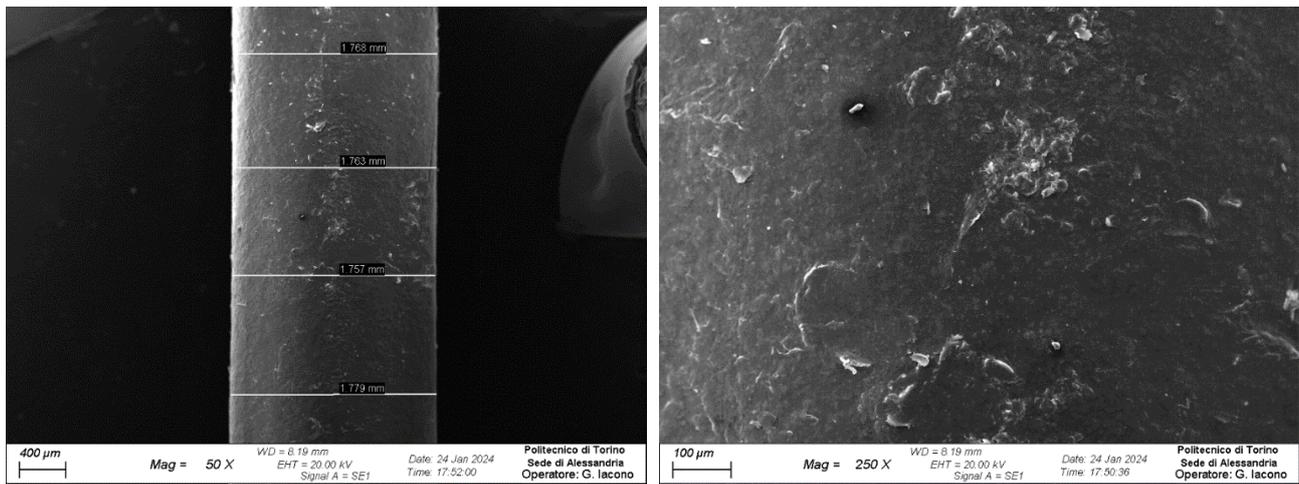


Figura 3.13 – Immagini SEM a 50x e 250x della superficie del filamento in PP COPO/talco.

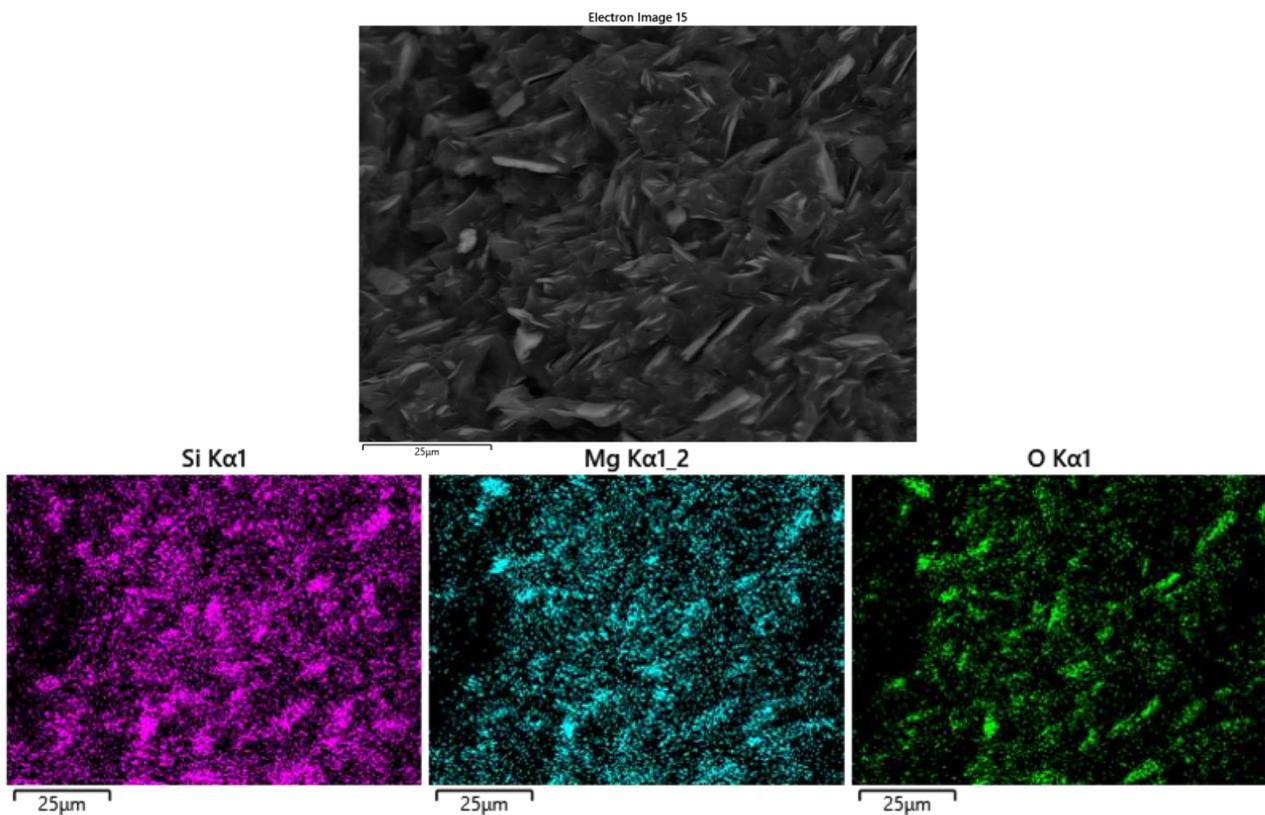


Figura 3.14 – Immagine SEM della sezione del filamento in PP COPO/talco, con mappature di silicio, magnesio ed ossigeno.

Elemento	[wt%]
C	73,3
O	17,3
Si	4,7
Mg	3,6
Au	1,1

Tabella 3.9 – Frazioni in peso degli elementi rilevati nell'immagine riportata in Figura 3.14.

In Figura 3.15 e Figura 3.16 si può osservare la sezione e la superficie laterale del filo in PP COPO/15BN. Dalle immagini si può notare che la circolarità della sezione è rispettata e che i valori del diametro ricadono nel range accettato dalla stampante. La superficie laterale del filo mostra qualche rugosità ed imperfezione. Per il tratto di filo osservato il diametro può essere considerato costante ($1,67\pm 0,01\text{mm}$), quindi adatto al processo di stampa 3D.

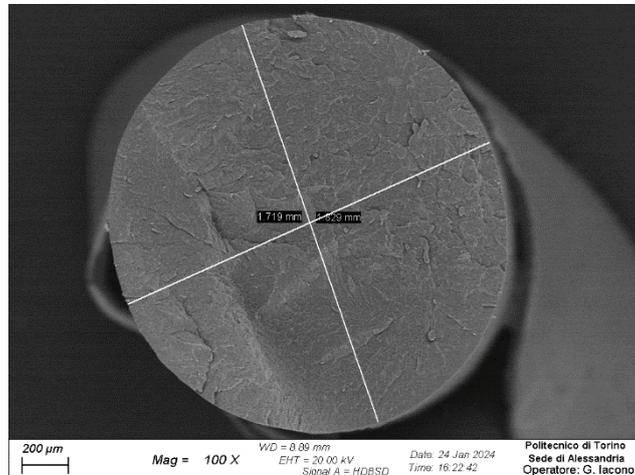


Figura 3.15 – Immagine SEM della sezione del filamento in PP COPO/15BN.

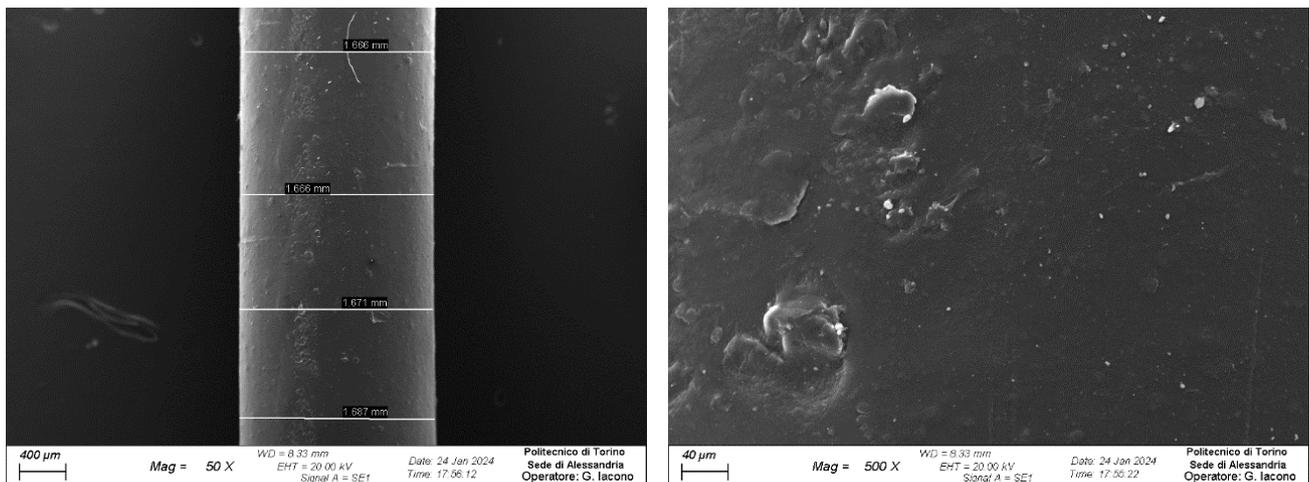


Figura 3.16 – Immagini SEM a 50x e 500x della superficie del filamento in PP COPO/15BN.

I risultati della microanalisi EDS, riportati in Figura 3.17 ed in Tabella 3.10, hanno confermato ciò che era stato già ottenuto per l'estruso di PP COPO/15BN, cioè che né la distribuzione né la dispersione della carica nella matrice sono ottimizzate. Si ricorda che l'analisi critica delle mappature chimiche eseguite al SEM deve essere effettuata considerando simultaneamente la topografia della superficie di frattura, a causa del limite di vista della sonda, parallela alla superficie: ad esempio, nella mappatura del carbonio mostrata in Figura 3.17, le zone scure sono legate sia all'assenza dell'elemento tracciato, sia agli avvallamenti presenti in superficie che impediscono la rilevazione degli eventuali atomi di carbonio.

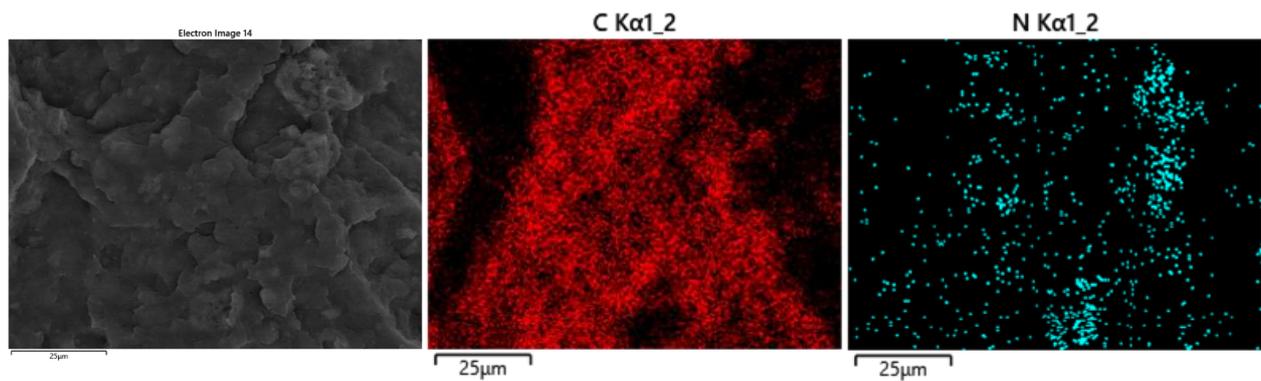


Figura 3.17 – Immagine SEM della sezione del filamento in PP COPO/15BN, con mappature di carbonio e azoto.

Elemento	[wt%]
C	74,9
N	18,5
Au	5,1
O	1,5

Tabella 3.10 – Frazioni in peso degli elementi rilevati nell’immagine riportata in Figura 3.17.

Considerando la sezione del filamento di PP COPO/20BN, riportata in Figura 3.18, si nota che essa risulta molto ovale, nonostante l’idoneità di valore dei due diametri trasversali evidenziati. Infatti, la filatura di questo materiale è stata una delle più ostiche, a fronte della notevole instabilità dimensionale dell’estruso.

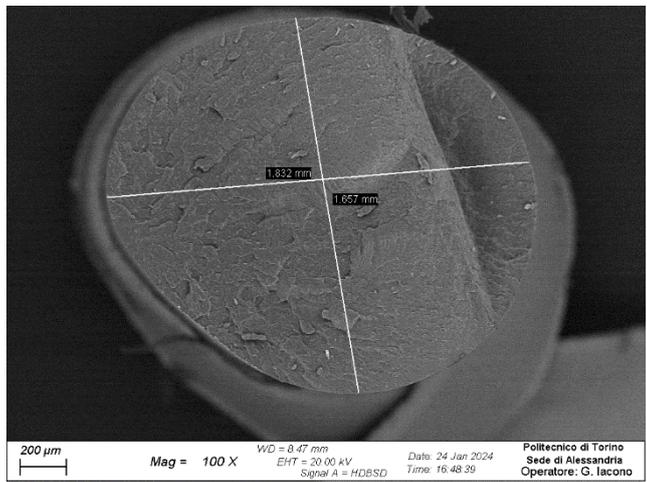


Figura 3.18 – Immagine SEM della sezione del filamento in PP COPO/20BN.

La superficie esterna del tratto di filamento mostrato in Figura 3.19 appare liscia e priva di particolari difetti (la linea visibile nella zona alta del filo è probabilmente sporcia), mentre il diametro si può ritenere costante, con valore medio pari a 1,76mm.

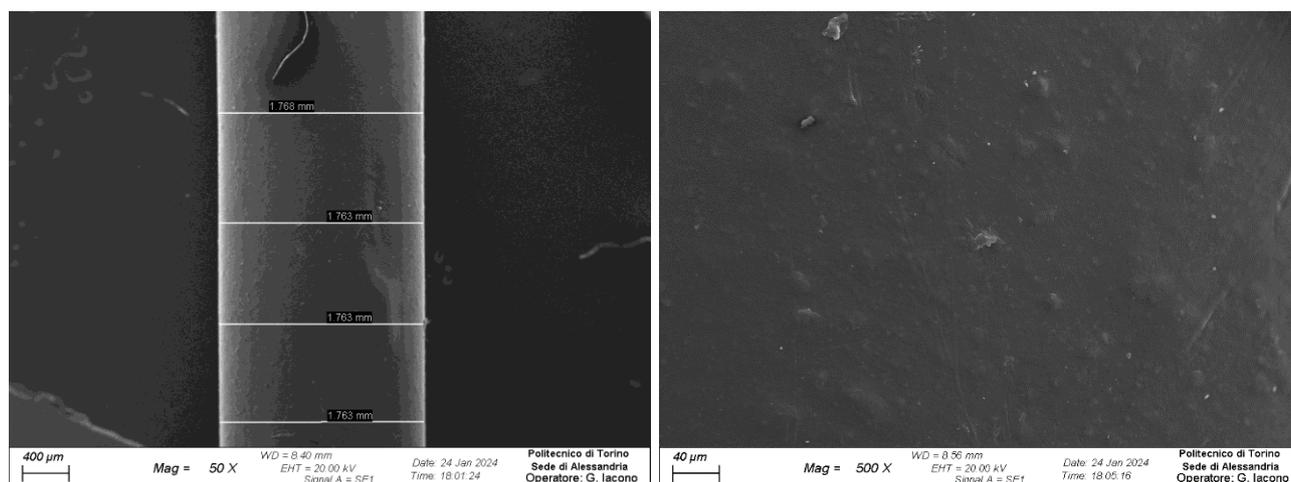


Figura 3.19 – Immagini SEM a 50x e 500x della superficie del filamento in PP COPO/20BN.

L’analisi EDS della sezione del filo in PP COPO/20BN (Figura 3.20 e Tabella 3.11) ha confermato la migliore distribuzione della carica all’interno della matrice rispetto agli altri materiali, aspetto già osservato nell’analisi SEM degli estrusi.

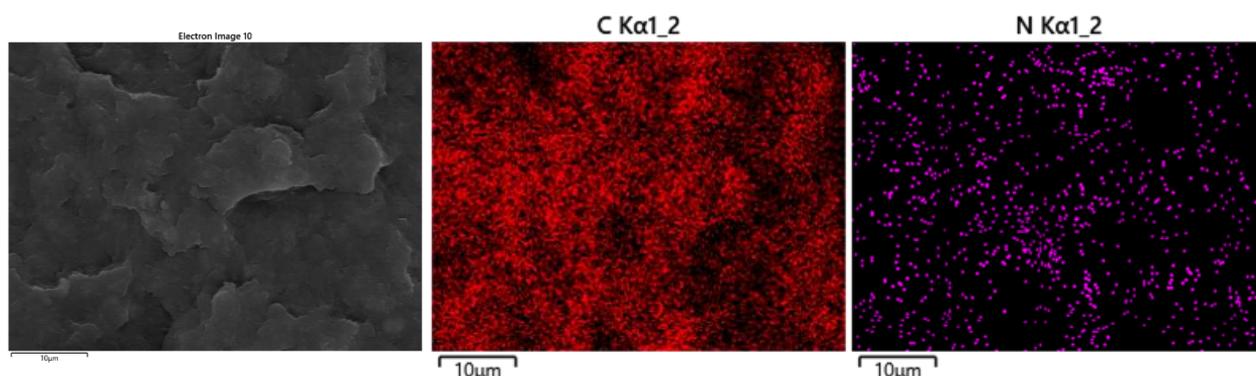


Figura 3.20 – Immagine SEM della sezione del filamento in PP COPO/20BN, con mappature di carbonio e azoto.

Elemento	[wt%]
C	70,5
N	17,3
Au	7,4
O	4,8

Tabella 3.11 – Frazioni in peso degli elementi rilevati nell’immagine riportata in Figura 3.20.

Infine, per quanto riguarda il filamento per stampa 3D del PP COPO/30BN, la sezione è abbastanza circolare, con valori di diametro ricadenti nel range adatto per il processo di stampa (Figura 3.21). Come osservato per gli altri filamenti, anche in questo caso la superficie esterna appare poco rugosa e, per il tratto di filo considerato, il diametro può essere ritenuto costante, con valore medio di 1,69mm e deviazione standard pari a 0,01mm (Figura 3.22). Per tutti questi aspetti, il filamento risulta adatto al processo di stampa 3D.

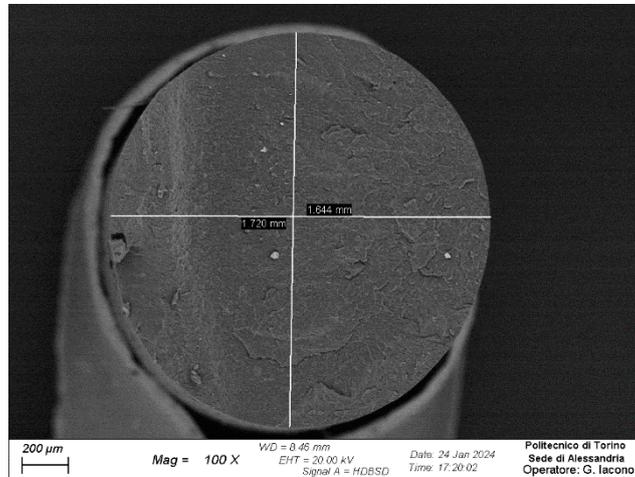


Figura 3.21 – Immagine SEM della sezione del filamento in PP COPO/30BN.

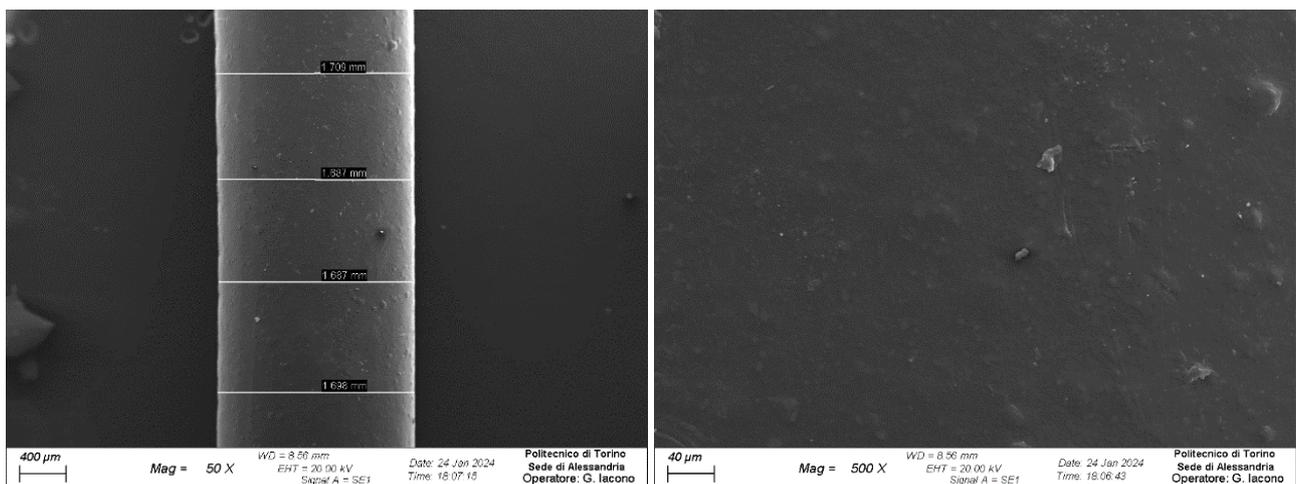


Figura 3.22 – Immagini SEM a 50x e 500x della superficie del filamento in PP COPO/30BN.

In Figura 3.23 e Tabella 3.12 si riportano i risultati della mappatura chimica della superficie di frattura del filamento: viene confermata la presenza degli agglomerati micrometrici di BN, già presenti nell'estruso del materiale.

Si evince che il passaggio in Felfil-evo dei vari materiali non induce nessuna modifica sostanziale nella distribuzione o nella dispersione della carica.

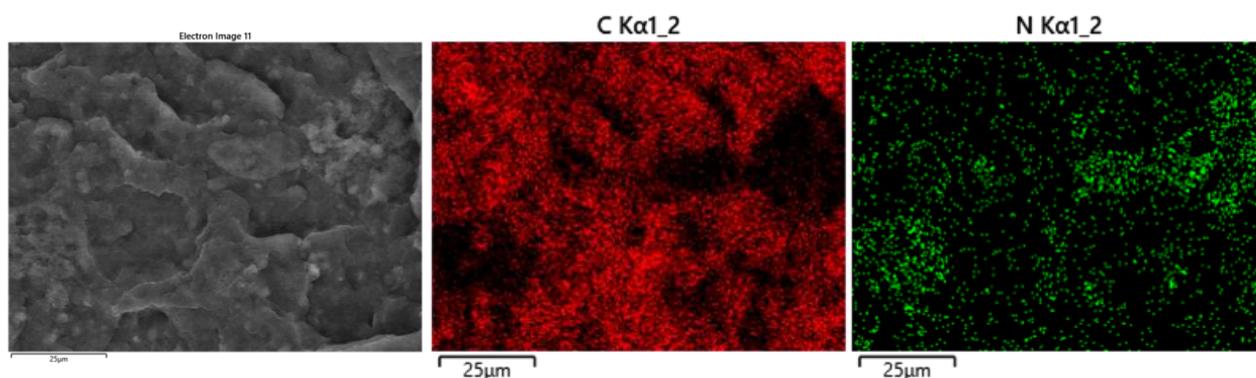


Figura 3.23 – Immagine SEM della sezione del filamento in PP COPO/30BN, con mappature di carbonio e azoto.

Elemento	[wt%]
C	60,6
N	35,2
Au	2,7
O	1,5

Tabella 3.12 – Frazioni in peso degli elementi rilevati nell'immagine riportata in Figura 3.23.

3.3. Stampa 3D

In questo lavoro di tesi l'ottenimento dei provini con stampa 3D è avvenuto tramite l'ottimizzazione del processo FDM variando i diversi parametri operativi. Inizialmente questi sono stati scelti in base alle specifiche tecniche dei materiali di base ed ai risultati di tesi sperimentali pregresse [2], dopodiché sono stati modificati valutando volta per volta la qualità dei pezzi stampati e l'entità dei difetti, con l'obiettivo di minimizzare gli aspetti indesiderati legati alla processabilità 3D dei materiali, quali frazione di vuoti e distorsioni dei provini. In particolare, come esposto nel Paragrafo 2.2.5, è stata posta particolare attenzione alla temperatura della piattaforma, alla velocità di estrusione e all'ampiezza del fuso depositato (*Extrusion width*). Si mostra in Figura 3.24 un esempio di provini 3D prima e dopo l'identificazione dei valori dei parametri di stampa ottimali.

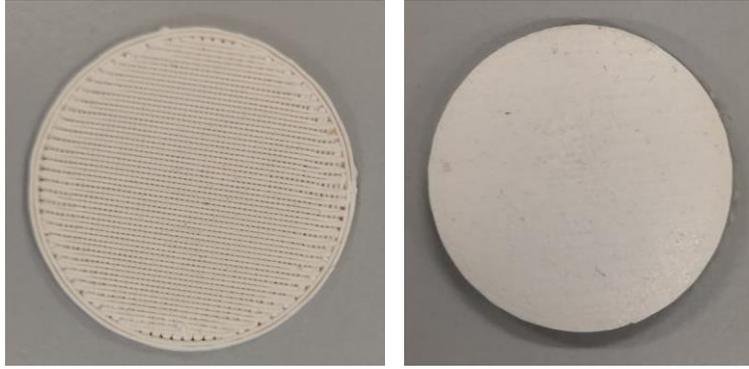


Figura 3.24 – Provino 3D prima (a sinistra) e dopo (a destra) l’ottimizzazione dei parametri di processo.

Sono state realizzate due tipologie di provini 3D differenti, mostrati in Figura 3.25:

- provini cilindrici per le misure di conducibilità termica, di diametro pari a 25mm e costituiti da 15 strati di materiale di 0,2mm ciascuno, per uno spessore totale di 3mm;
- provini ad “osso di cane” ISO-527A-5A per testare le prestazioni meccaniche dei materiali prodotti. La stampa di questa tipologia di provini ha previsto l’aggiunta di un raft in PP COPO/talco, per ottimizzare l’adesione del pezzo 3D alla piattaforma di stampa e ridurre l’entità del warping; in fase di preparazione del modello CAD si è scelto di stampare il provino parallelamente al piatto di stampa, come riportato in Figura 3.26.



Figura 3.25 – Provino per analisi termiche all’Hot Disk (a destra); Provino per prove meccaniche (a sinistra).

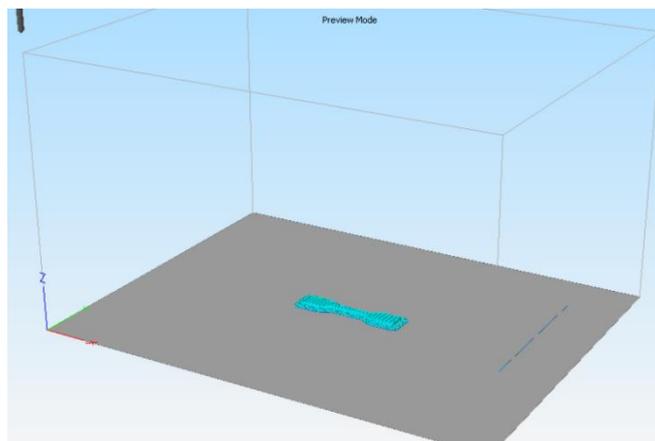


Figura 3.26 – Vista del provino per prove meccaniche nell’anteprima di stampa. [3]

Inoltre, per ciascuna di queste tipologie di provini sono stati realizzati:

- provini “puri”, cioè costituiti da strati di un solo materiale, e quindi stampati tramite l’utilizzo di un solo estrusore;
- provini “combinati”, cioè costituiti contemporaneamente da strati di due materiali diversi, e quindi stampati in due/tre step consecutivi utilizzando in modo alternato entrambi gli estrusori di cui la stampante 3D è dotata.

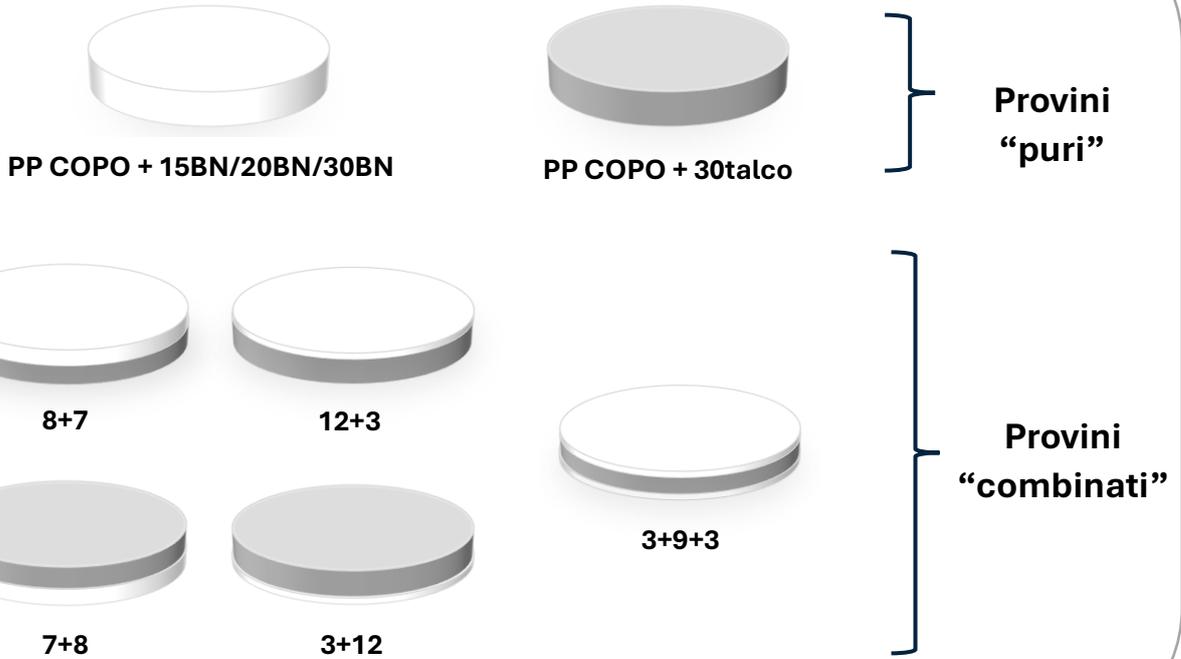
I provini 3D puri sono stati realizzati per ogni materiale prodotto, mentre i provini 3D combinati sono stati realizzati abbinando il materiale prodotto più conduttivo, il PP COPO/30BN, al PP COPO/30talco, isolante e meccanicamente più prestante, al fine di produrre strutture 3D superficialmente conduttive e allo stesso tempo meccanicamente resistenti. A parità di proprietà di conduzione superficiale dei manufatti, per minimizzare la quantità impiegata di materiale conduttivo e simultaneamente aumentare la tenuta meccanica, si è dunque giocato sul numero di layer costituenti nei corrispondenti materiali. A tale scopo sono state realizzate varie configurazioni dei provini “combinati”, diverse in base al numero degli strati di PP COPO/30BN e PP COPO/30talco ed elencate di seguito:

- Configurazione “8+7”, costituita in sequenza (cioè dalla base inferiore verso quella superiore del provino) da 8 layer di PP COPO/30talco e 7 layer di PP COPO/30BN;
- Configurazione “12+3”, costituita in sequenza da 12 layer di PP COPO/30talco e 3 layer di PP COPO/30BN;
- Configurazione “3+9+3”, costituita in sequenza da 3 layer di PP COPO/30BN, 9 layer di PP COPO/30talco ed altri 3 layer di PP COPO/30BN.

In particolare, per i provini “combinati” da Hot Disk sono state stampate le configurazioni “8+7”, “12+3” e “3+9+3”, mentre per i provini da dinamometro le configurazioni “12+3” e “3+9+3”.

Di seguito si riporta in Figura 3.27 una rappresentazione schematica e riassuntiva dei provini 3D realizzati.

Provini per Hot Disk



Provini per dinamometro

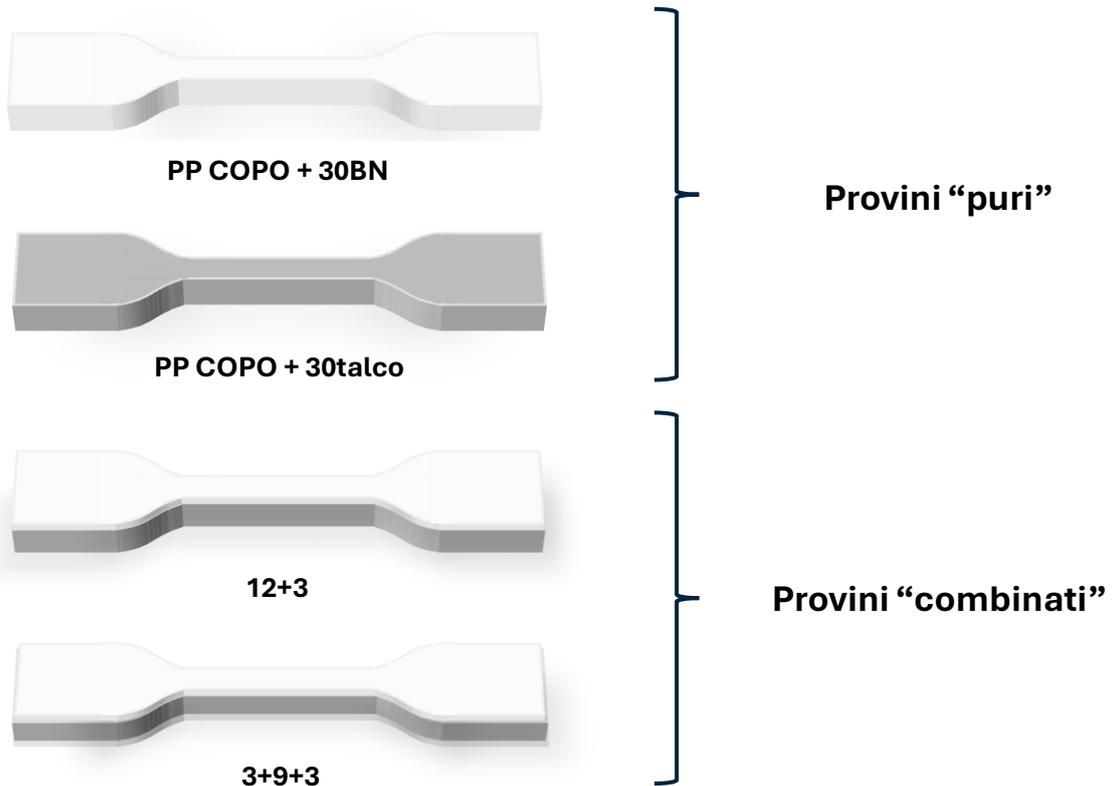


Figura 3.27 – Rappresentazione schematica dei provini 3D stampati.

Come si può notare dalla figura, nel caso dei provini “combinati” da Hot Disk sono state stampate anche le configurazioni “7+8” e “3+12”; tali strutture sono praticamente analoghe alle corrispondenti “8+7” e “12+3” e differiscono solo per l’ordine di stampa invertito dei layer di diversa composizione. I provini “8+7” e “12+3” sono stati impiegati per la misura all’Hot Disk ponendo a contatto le facce in PP COPO/30BN, mentre i provini “7+8” e “3+12” ponendo a contatto le facce in PP COPO/30talco. La stampa di questi provini è stata prevista per misurare in modo affidabile la conducibilità termica di entrambi i lati delle strutture “combinate”: infatti, a causa della deformazione volumetrica tipica dei provini 3D a base polipropilene e del prematuro distacco del provino dalla piattaforma di stampa, la base inferiore di ogni provino ha generalmente mostrato una curvatura che ne precludeva poi l’intimo contatto con la superficie di un secondo provino e falsava i risultati dell’analisi termica all’Hot Disk, a causa dell’aria che il sensore rilevava tra le due facce.

In Figura 3.28 si può osservare un esempio di curvatura di un provino 3D. In particolare, nei provini “8+7” e “12+3” la base inferiore curva è quella in PP COPO/30talco, mentre nei provini “7+8” e “3+12” quella in PP COPO/30BN. Il problema della curvatura della base inferiore è stato riscontrato ovviamente anche nei provini 3D “puri”, ma ciò non ha precluso il loro utilizzo nelle prove termiche, avendo a disposizione anche l’altra faccia dello stesso materiale. Quest’ultima, prima della prova all’Hot Disk, è stata tuttavia levigata con carta abrasiva per livellare e minimizzare le asperità superficiali, molto più evidenti rispetto a quelle presenti sulla faccia inferiore a contatto con la piattaforma.



Figura 3.28 – Vista laterale di un provino 3D, con focus sulla curvatura.

Durante la stampa dei provini si è incorsi in varie problematiche, prima fra tutte la scarsa adesione dei materiali alla piattaforma di stampa, parzialmente risolta con l’utilizzo di una colla adibita allo stampaggio di manufatti a base PP. La deformazione volumetrica correlata è stata minimizzata, per quanto possibile, anche grazie all’aggiunta delle cariche nella matrice: la stampa dei provini in PP COPO/30BN è risultata più semplice rispetto a quella dei provini in PP COPO/15BN e PP COPO/20BN, in seguito alla minore tendenza a deformare sia durante il processo 3D che durante la filatura dei filamenti utilizzati in alimentazione. D’altro canto, il crescente quantitativo di carica ha comportato l’infragilimento dei fili, che quindi, sporadicamente, andavano incontro a frattura in fase di stampa. Si ricorda a tal proposito che la qualità dei provini 3D dipende strettamente dalla qualità del filo impiegato in alimentazione. In questo lavoro di tesi i fili sono stati prodotti in loco e la filatura dei materiali è stata, come già descritto, abbastanza difficoltosa; è stato dunque necessario selezionare i tratti di filo soddisfacenti alla stampa tramite misurazioni con calibro.

Si riportano di seguito alcuni dettagli dei provini 3D, tondi e ad osso di cane, ripresi tramite microscopio digitale. Per i vari materiali si può osservare la superficie superiore, quella inferiore e quella laterale. In genere, i bordi dei provini riproducono fedelmente il perimetro del relativo modello CAD, mentre la superficie superiore risulta sempre più rugosa e irregolare di quella inferiore, a contatto con la piattaforma. Dalle immagini si può notare come la qualità della deposizione e la capacità di riprodurre i dettagli geometrici siano infatti strettamente correlate alla distanza dalla piattaforma; in particolare, questi aspetti peggiorano per distanze maggiori, e ciò è dovuto principalmente a due fattori:

1. A causa dell'elevato ritiro volumetrico che contraddistingue il PP e i suoi compositi, in fase di stampa i provini 3D iniziavano a staccarsi dalla piattaforma ed a deformarsi, arrivando eventualmente anche al completo distacco prima della fine del processo. La curvatura dei primi strati del provino andava a infierire dunque sulla qualità di stampa di quelli successivi, comportando una maggiore frazione di vuoti e perdita di precisione.
2. Il primo layer depositato dei provini ottenuti è in genere caratterizzato da un'ottima finitura superficiale e senza difetti di rilievo portando ad una superficie molto liscia grazie all'alta temperatura della piattaforma, che garantisce una deposizione ottimale del materiale fuso. Con il progredire della stampa del provino 3D, e quindi per distanze dalla piattaforma di stampa crescenti, il filo di materiale fuso veniva depositato su un substrato non perfettamente piano, caratterizzato da asperità e vuoti, e sempre meno caldo; ciò ha contribuito alla minore capacità del materiale fuso ad aderire ai layer sottostanti, peggiorando la qualità degli strati rimanenti.

In particolare, in Figura 3.29-3.31 si riportano i dettagli dei provini per Hot Disk, mentre in Figura 3.32-3.33 quelli per dinamometro. I provini tondi per Hot Disk hanno mostrato in genere una migliore qualità di quelli ad osso di cane a causa della geometria più semplice, che garantiva più tenuta alla piattaforma e quindi un minore tasso di warping.

I provini stampati interamente in PP COPO/30talco hanno mostrato le minori distorsioni, mentre quelli in PP COPO/30BN le maggiori. Nei provini "combinati" la tendenza a deformare è dipesa dal numero e dalla natura dei layer costituenti, interponendosi tra quelle osservate nei casi limite dei provini "puri" in PP COPO/30talco e PP COPO/30BN. Ai fini della qualità dei provini, è risultato dunque utile realizzare provini combinati con maggiore numero di layer in PP COPO/30talco, a scapito di quelli in PP COPO/30BN; inoltre, è stata osservata una migliore tenuta alla piattaforma nelle configurazioni con layer in PP COPO/30talco a contatto con la piattaforma ("12+3" e "8+7"). Per la realizzazione dei provini ad osso di cane in PP COPO/30BN è stato sfruttato un *raft* in PP COPO/30talco. L'aggiunta del *raft* comporta modifiche nei parametri di deposizione del primo layer del pezzo, al fine di facilitarne il distacco dal *raft* stesso a processo concluso; in Figura 3.33 si può apprezzare la deposizione del fuso nel primo layer, che appare meno densa rispetto ai layer restanti.

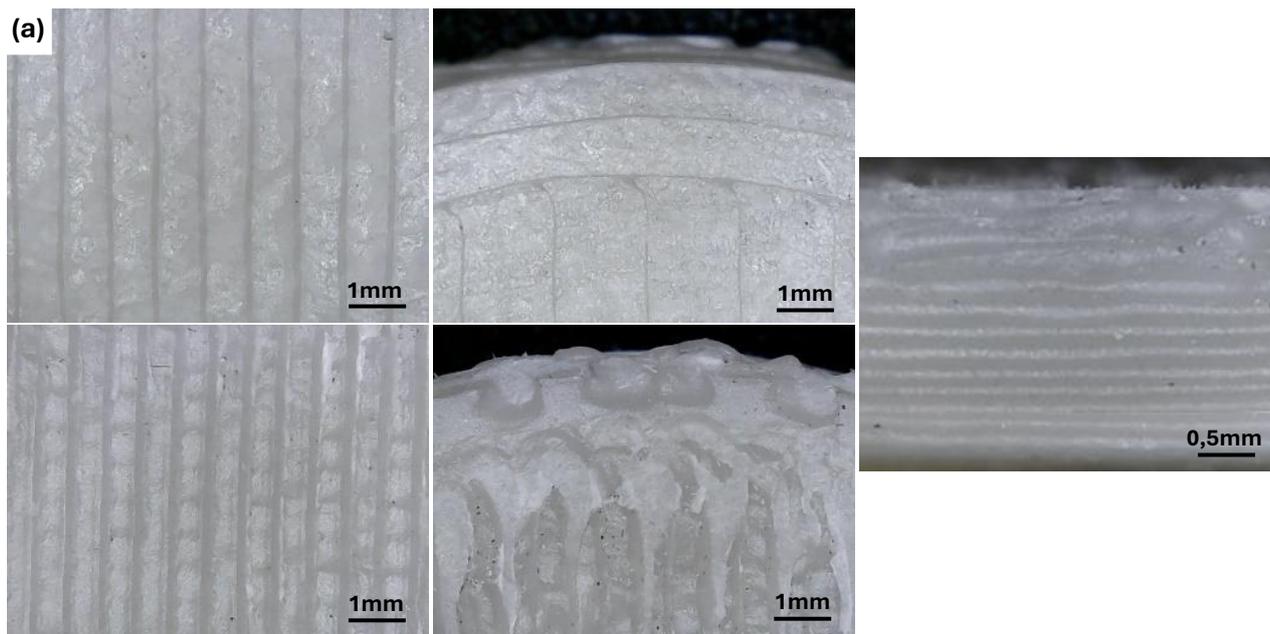


Figura 3.29 – Superficie superiore (a, b), inferiore (c, d) e laterale (e) del provino da Hot Disk in PP COPO/30talco.

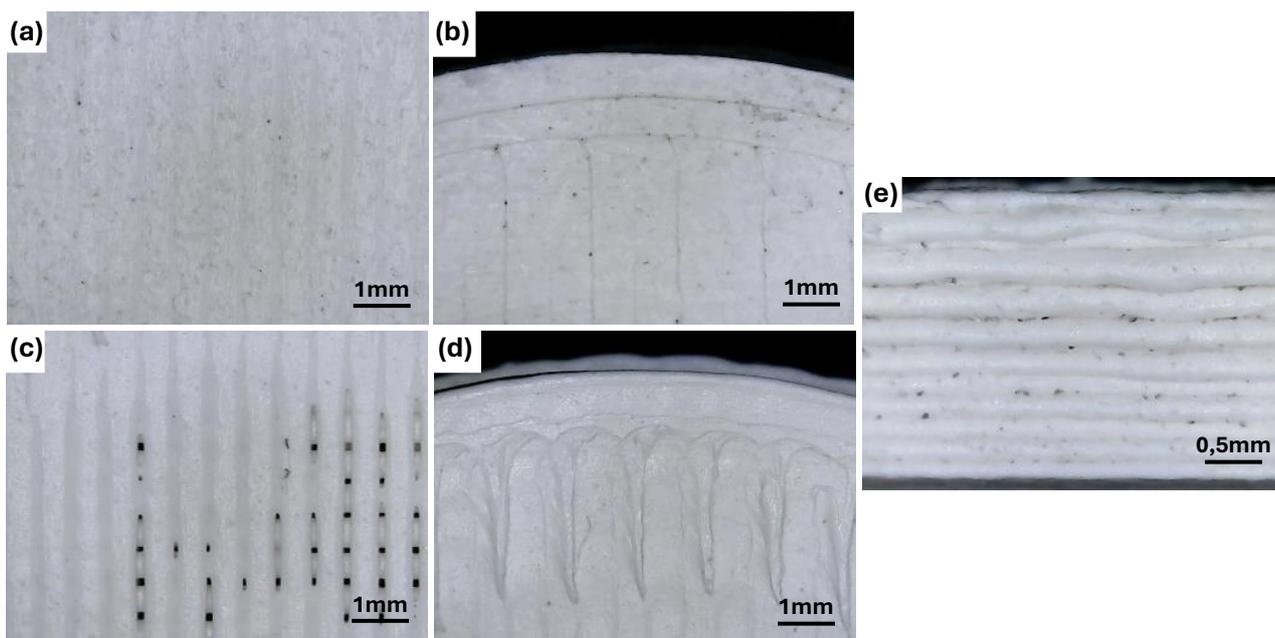


Figura 3.30 – Superficie superiore (a, b), inferiore (c, d) e laterale (e) del provino da Hot Disk in PP COPO/30BN.

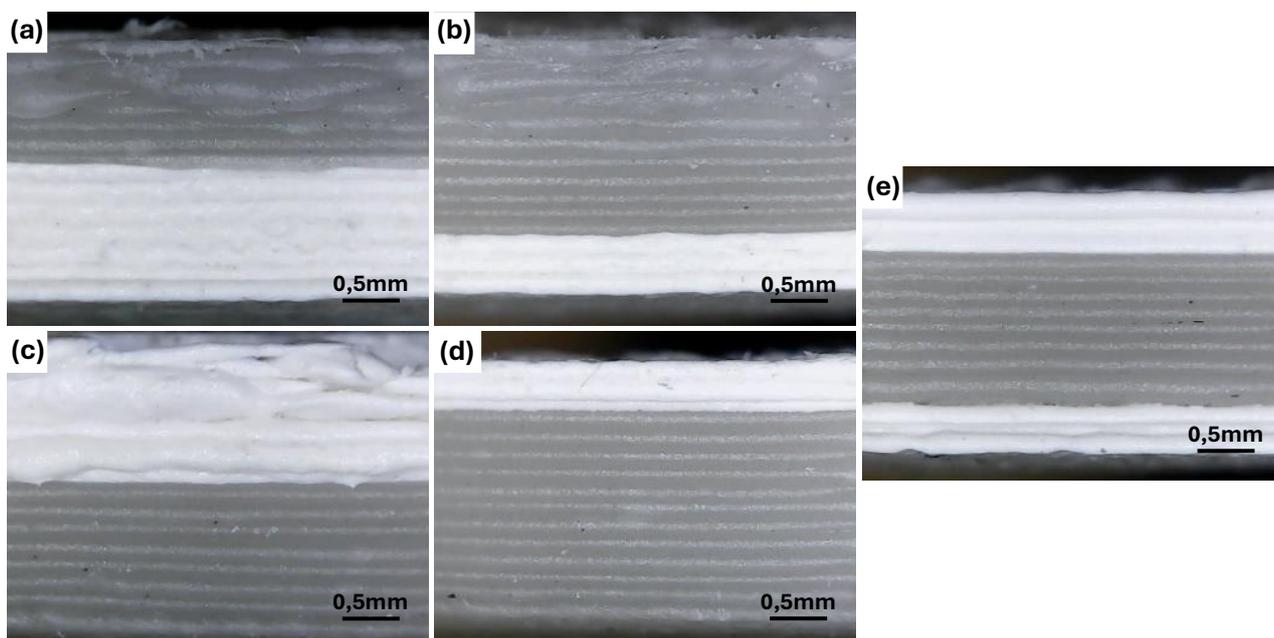


Figura 3.31 – Superficie laterale dei provini combinati da Hot Disk:
 a) 7+8; b) 3+12; c) 8+7; d) 12+3; e) 3+9+3.

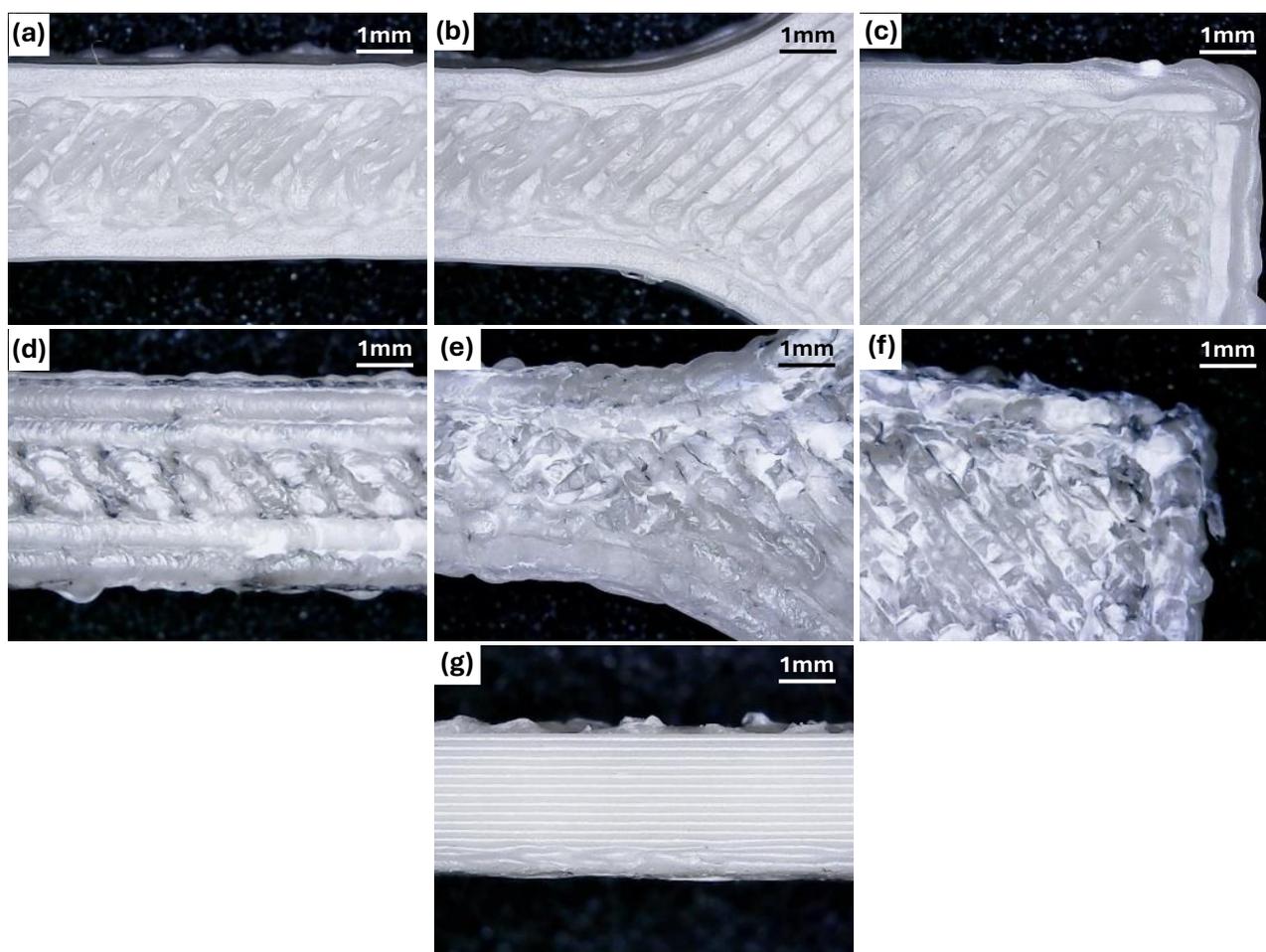


Figura 3.32 – Superficie superiore (a, b, c), inferiore (d, e, f) e laterale (g) del provino per dinamometro in PP COPO/30talco.

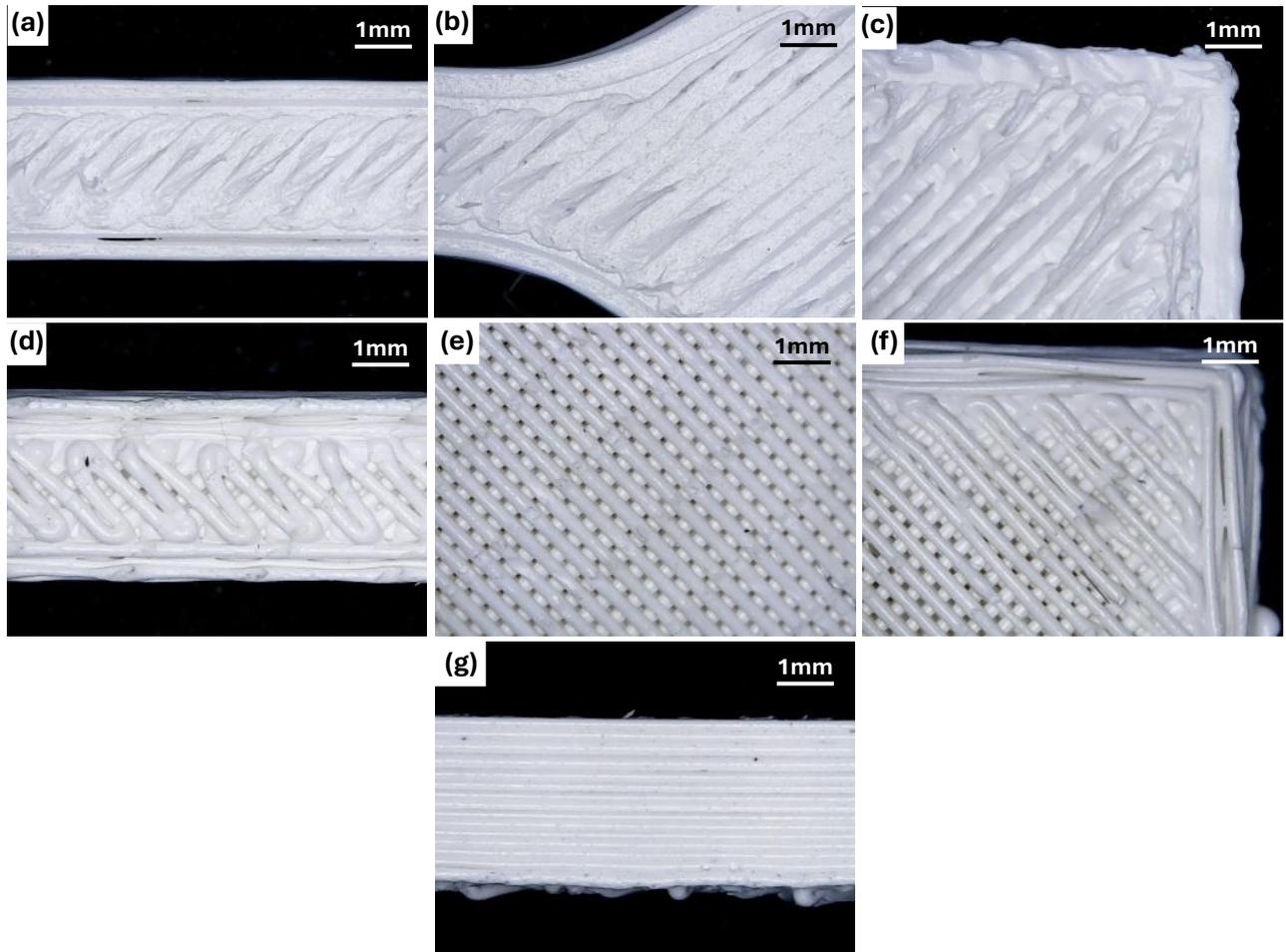


Figura 3.33 – Superficie superiore (a, b, c), inferiore (d, e, f) e laterale (g) del provino per dinamometro in PP COPO/30BN.

Per poter valutare in modo più critico i difetti, la bontà d'interfaccia tra i layer/materiali costituenti e l'effetto del processo di stampa su dispersione, distribuzione ed orientazione delle cariche, sono stati analizzati al Microscopio Elettronico a Scansione i provini per Hot Disk "12+3", "3+12" e "3+9+3", di cui si riportano di seguito alcune immagini a vari ingrandimenti (Figura 3.34-3.36).

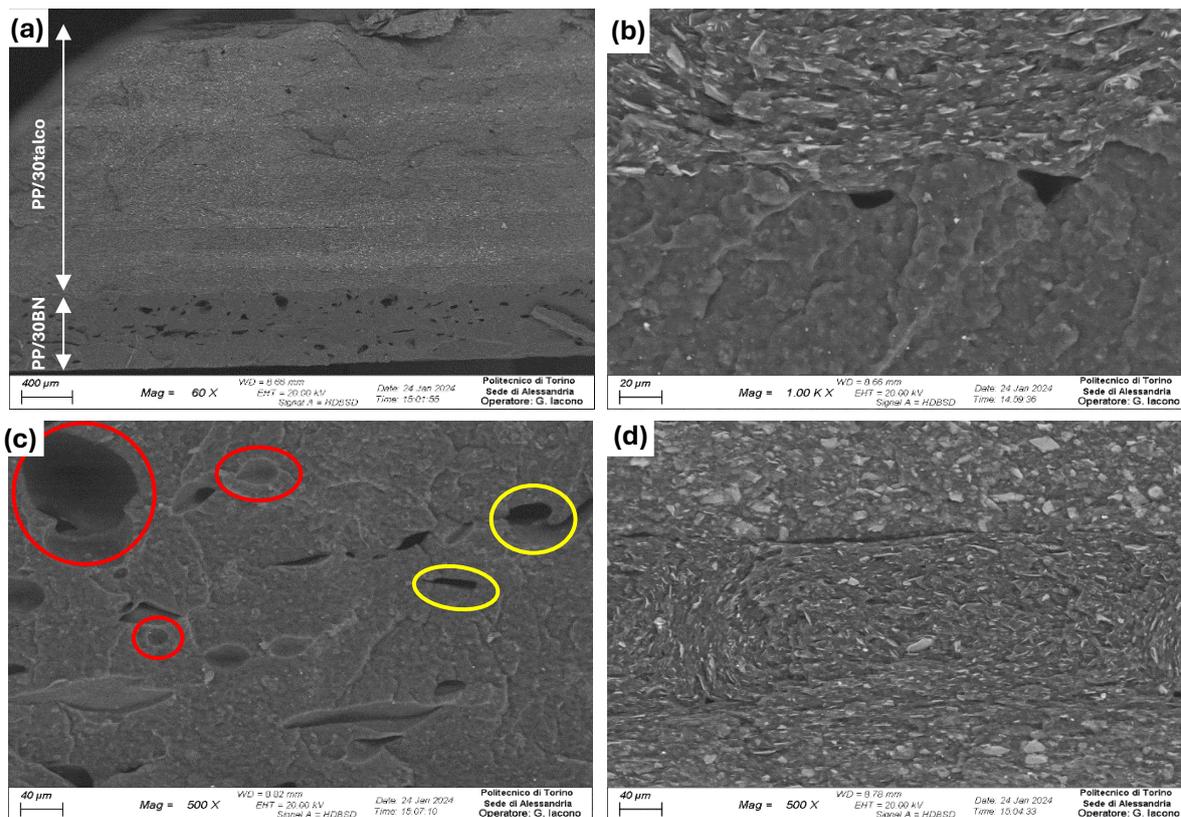


Figura 3.34 – Immagini SEM del provino 3D combinato “3+12”: a) Sezione a 60x; b) Interfaccia PP COPO/30BN – PP COPO/30talco; c) Zona in PP COPO/30BN; d) Zona in PP COPO/30talco.

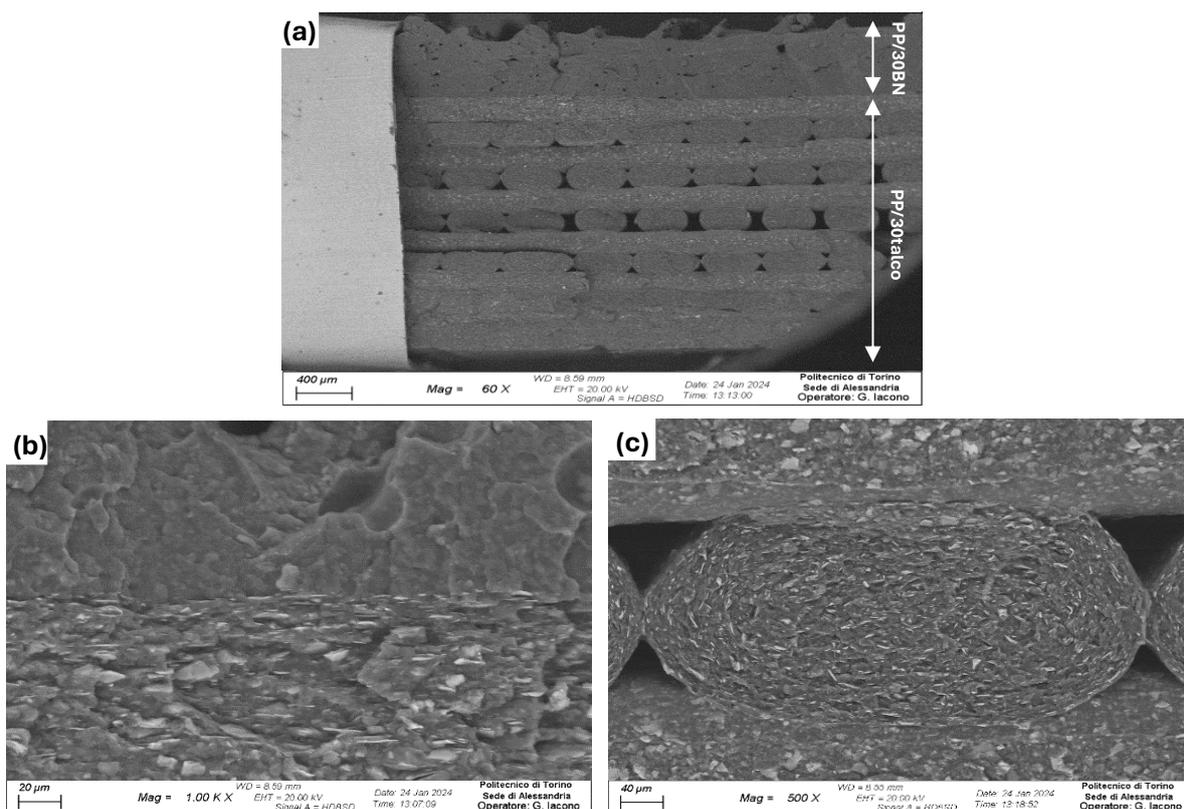


Figura 3.35 – Immagini SEM del provino 3D combinato “12+3”: a) Sezione a 60x; b) Interfaccia PP COPO/30talco – PP COPO/30BN; c) Zona in PP COPO/30talco.

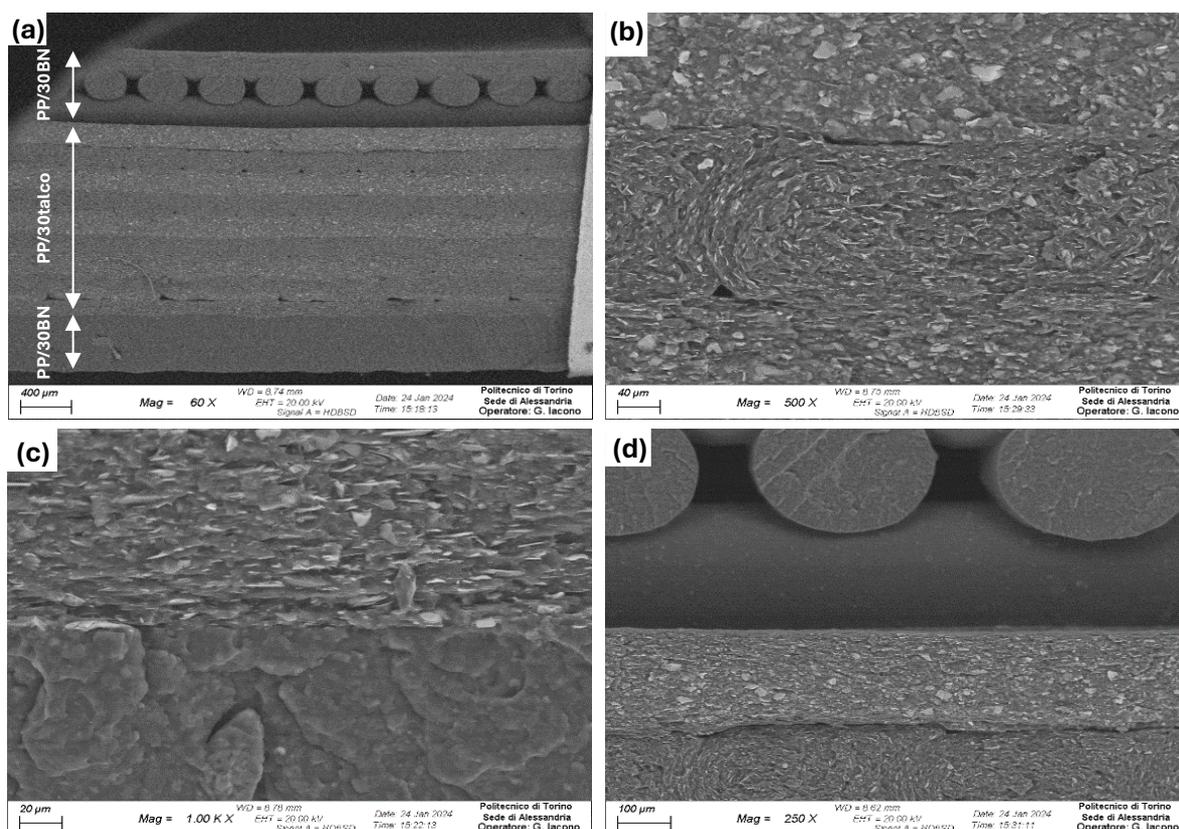


Figura 3.36 – Immagini SEM del provino 3D combinato “3+9+3”:

- a) Sezione a 60x; b) Zona in PP COPO/30talco; c) Interfaccia inferiore PP COPO/30BN – PP COPO/30talco;
d) Interfaccia superiore PP COPO/30talco – PP COPO/30BN.

A 60x (Figure 3.34 (a), 3.35 (a), 3.36 (a)), si può apprezzare la bontà del processo di stampa lungo l'intero spessore dei provini. In particolare, sono facilmente distinguibili i vari strati, di cui si nota anche l'alternanza ortogonale prevista dal riempimento a $\pm 45^\circ$. Focalizzandosi sulla frazione di vuoti e porosità lungo la sezione trasversale, è possibile confermare quanto precedentemente ipotizzato: a basse distanze dalla piattaforma di stampa la deposizione e l'adesione dei filamenti depositati sono ottimali, e ciò si traduce in valori di spessore dei primi layer inferiori rispetto a quelli dei layer sovrastanti; per distanze maggiori dalla piattaforma di stampa, a causa dei vari aspetti discussi, si assiste alla minor capacità di deposizione continua del materiale fuso sugli strati sottostanti ed all'aumento di vuoti. Tuttavia, i vuoti tra filamenti depositati adiacenti non devono essere confusi con gli eventuali vuoti dovuti allo scalzamento degli aggregati di cariche – soprattutto di BN – verificatosi lungo la superficie di frattura durante la rottura fragile dei provini. Ad esempio, in Figura 3.34 (c) si può apprezzare tale aspetto nei layer di PP COPO/30BN del provino “3+12”, i cui vuoti sono stati evidenziati in colori diversi per distinguerne la natura (in rosso quelli dati da scalzamento di aggregati, in giallo quelli dati da scarsa deposizione del fuso). I risultati ottenuti dalle analisi termiche costituiranno un'ulteriore verifica della presenza dei vuoti e della loro dipendenza dal processo di stampa. Si notano vuoti anche in corrispondenza delle interfacce tra i diversi materiali, in quantità comunque confrontabili a quanto osservato lungo l'interfaccia tra i filamenti di uno stesso materiale. Si può dunque affermare che l'adesione tra strati in PP COPO/30BN e PP COPO/30talco è buona.

Si riportano in Figura 3.37 le immagini SEM a vari ingrandimenti relative a singoli filamenti di PP COPO/30talco e PP COPO/30BN. Analogamente a quanto osservato per i materiali estrusi ed i corrispondenti fili, anche nei campioni 3D la distribuzione e la dispersione delle cariche all'interno della matrice di polipropilene sono soddisfacenti, così come la relativa adesione. Sono comunque presenti aggregati di dimensione dell'ordine di qualche unità di μm , soprattutto nel caso del PP COPO/30BN.

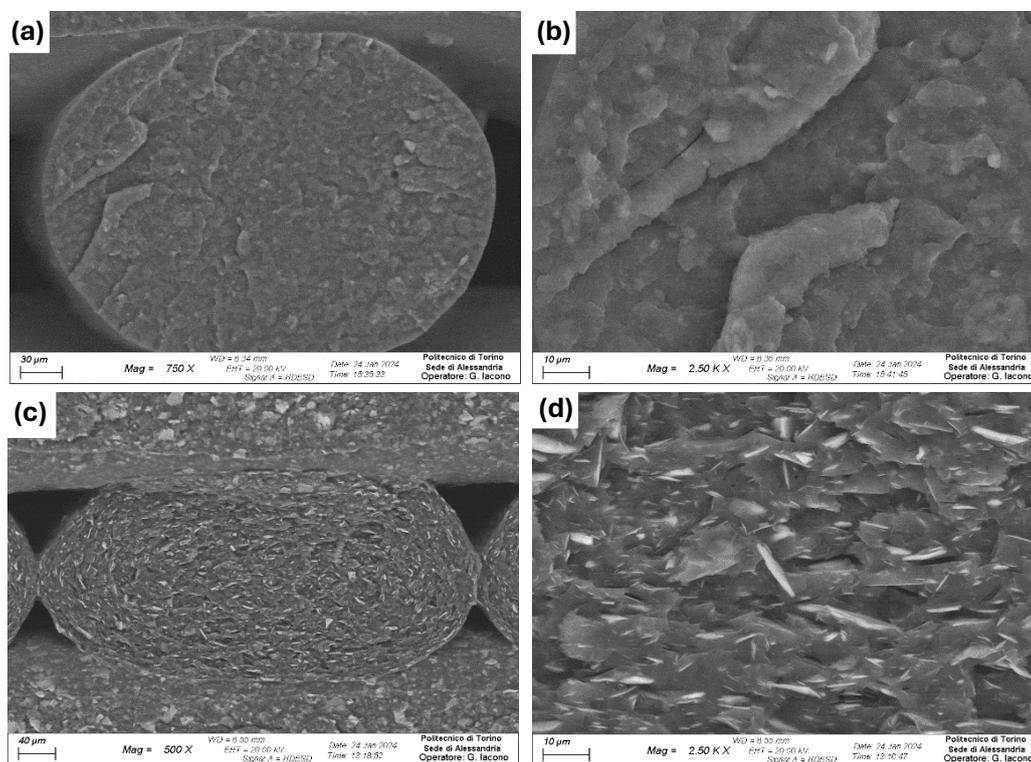


Figura 3.37 – Immagini SEM a vari ingrandimenti di fili isolati in PP COPO/30BN (a, b) e PP COPO/30talco (c, d).

Grazie alle immagini si può inoltre valutare l'orientamento delle cariche indotto dal processo di stampa. Questo aspetto è particolarmente visibile nel caso delle lamelle di talco, le quali si allineano nel filamento alla direzione di stampa e, in prossimità della superficie del filamento, ne assecondano la curvatura (Figura 3.38).

Nel caso del PP COPO/30BN l'orientamento delle cariche non è altrettanto evidente a causa del maggiore grado di aggregazione delle lamelle di BN rispetto a quelle di talco; tuttavia, si può comunque ipotizzare che l'orientazione lungo le "pareti" dei fili sia presente e vada a incidere parzialmente sulle proprietà di conduzione dei provini, a causa dell'effetto di schermo tra filamenti adiacenti. Infatti, come precedentemente esposto, le lamelle di BN sono caratterizzate da conducibilità anisotropa: lungo il piano esse presentano valori di conducibilità superiori di 2-3 ordini di grandezza rispetto a quelli lungo la direzione trasversale. Seguendo la curvatura dei singoli filamenti, le lamelle si dispongono in modo ortogonale rispetto al piano, costituendo uno "schermo" alla conduzione tra filamenti adiacenti e quindi compromettendo la conduzione termica – in particolare quella planare – dei provini.

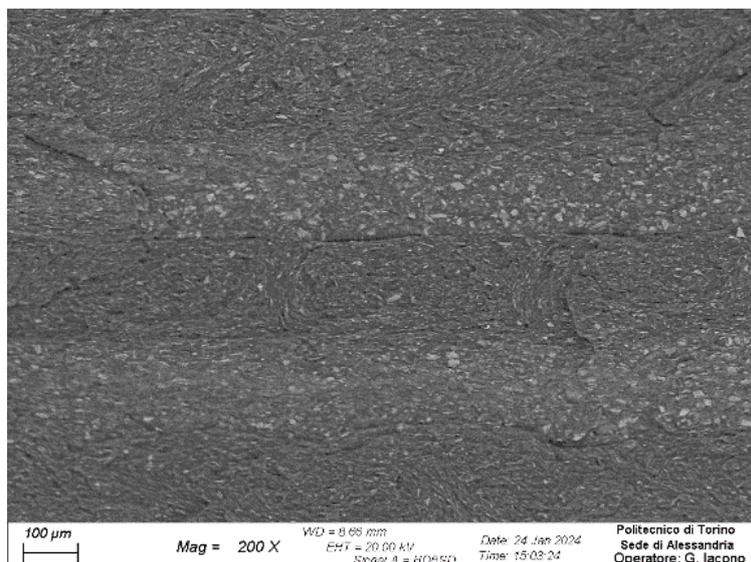


Figura 3.38 – Orientazione delle lamelle di talco in layer di PP COPO/30talco, stampati con pattern $\pm 45^\circ$, del provino 3D “3+12”.

Infine, per i provini “3+12” e “12+3” si discutono i risultati delle analisi EDS nelle rispettive zone di interfaccia tra layer di diversa composizione. In entrambi i casi la differenziazione chimica è netta e coerente sia con la configurazione del provino corrispondente che con le composizioni dei materiali costituenti. Si riportano in Figura 3.39 ed in Tabella 3.13 la mappatura e le percentuali in peso degli elementi rilevati nella zona di interfaccia del provino “3+12”. Analogamente, si riportano in Figura 3.40 ed in Tabella 3.14 i risultati relativi all’interfaccia del provino “12+3”.

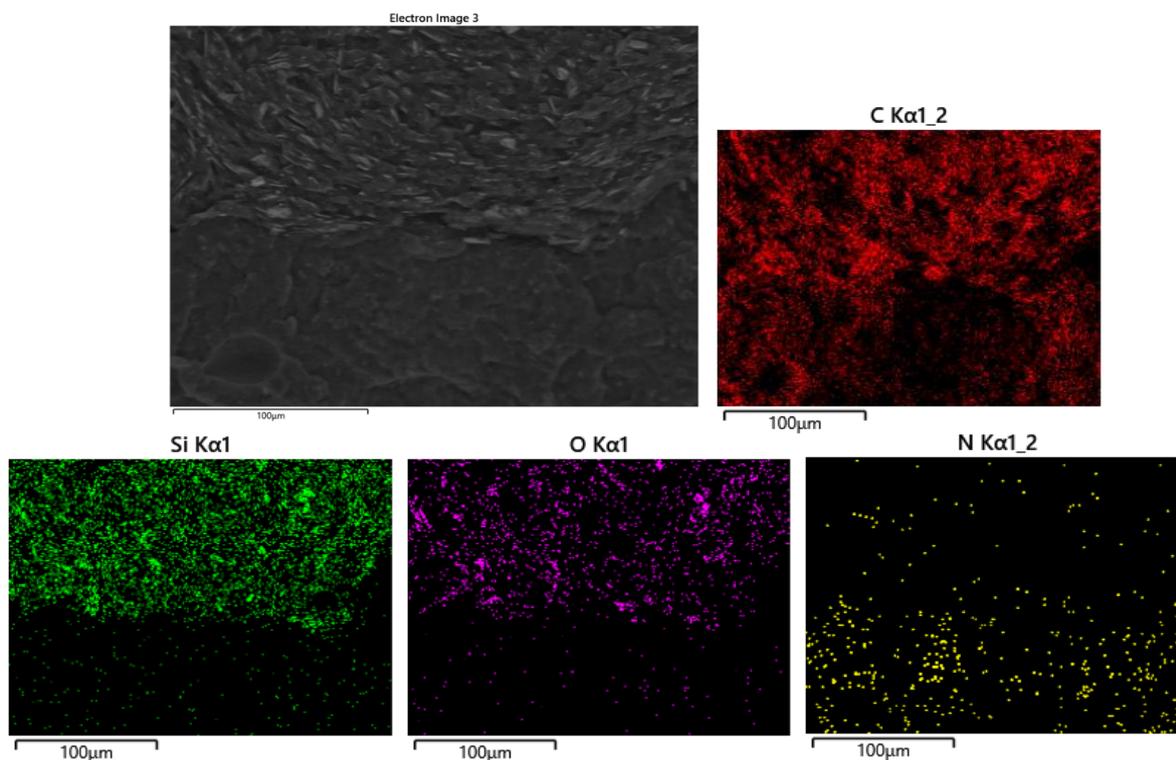


Figura 3.39 – Immagine SEM della zona d’interfaccia tra PP COPO/30BN e PP COPO/30talco nel provino combinato “3+12”, con mappature di carbonio, silicio, ossigeno ed azoto.

Elemento	[wt%]
C	74,0
O	11,0
N	8,2
Si	3,5
Mg	2,4
Au	0,8

Tabella 3.13 – Frazioni in peso degli elementi rilevati nell'immagine riportata in Figura 3.39.

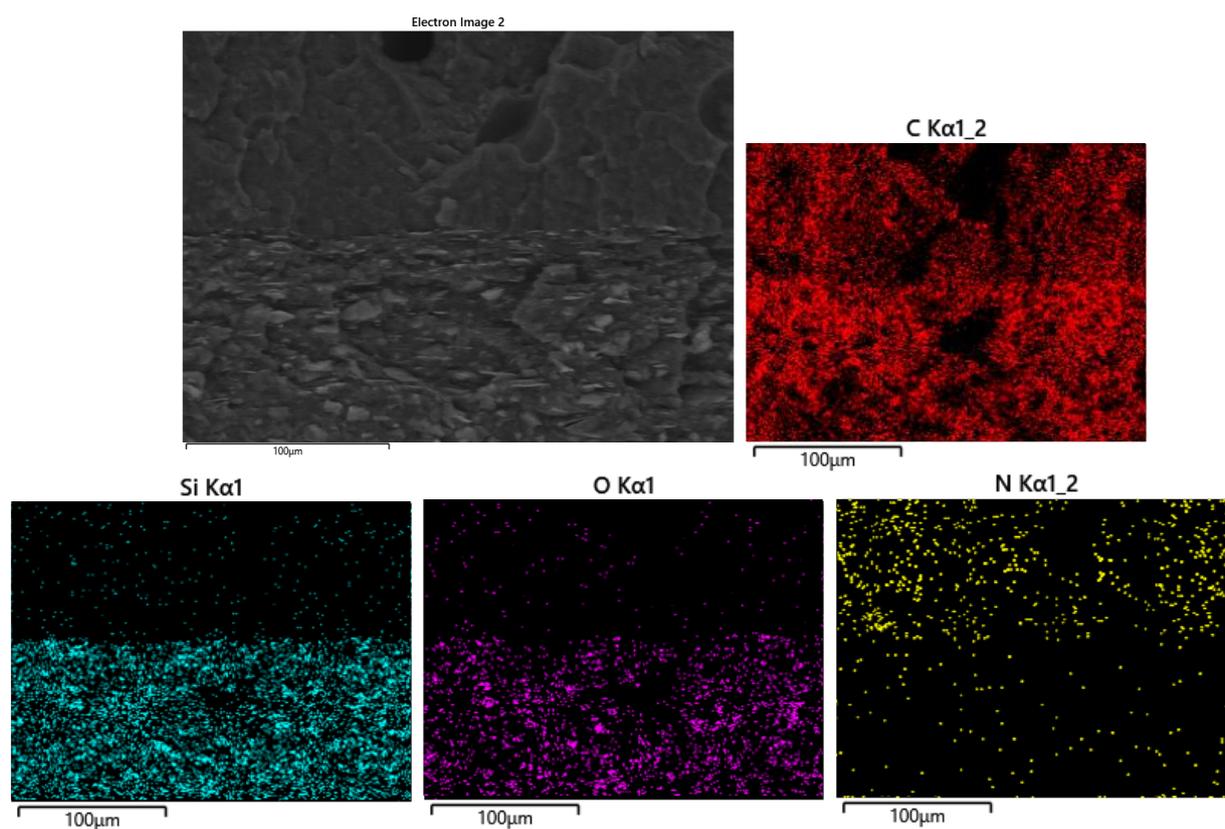


Figura 3.40 – Immagine SEM della zona d'interfaccia tra PP COPO/30talco e PP COPO/30BN nel provino combinato "12+3", con mappature di carbonio, silicio, ossigeno ed azoto.

Elemento	[wt%]
C	71,8
O	11,9
N	9,4
Si	3,1
Mg	2,3
Au	1,3

Tabella 3.14 – Frazioni in peso degli elementi rilevati nell'immagine riportata in Figura 3.40.

3.4. Conducibilità termica

Per la misura della conducibilità termica dei campioni in PP COPO caricato con BN o talco è stato impiegato l'Hot Disk. In particolare, le analisi termiche sono state svolte sui provini 3D cilindrici "puri" e "combinati", nonché sui provini stampati a compressione dei materiali prodotti, in modo da valutarne e confrontarne gli effetti derivanti dal processo di produzione adottato.

Per caratterizzare l'effetto del processo di stampa sull'orientazione delle lamelle di BN e quindi sulle proprietà termiche dei provini 3D in PP COPO caricato con BN, le misure di conducibilità sono state condotte in modalità anisotropa al fine di ottenere due valori di conducibilità termica, k_a e k_r , rispettivamente relativi alla direzione assiale (asse z del campione) e alla direzione radiale (piano xy del campione). Per poter avviare una misurazione in modalità anisotropa è stato necessario conoscere i valori di calore specifico dei vari materiali; si riportano in Tabella 3.15 i valori impiegati a tale scopo, ottenuti con misure in modalità isotropica condotte precedentemente sui corrispondenti campioni stampati a compressione.

Materiale	Calore specifico [MJ/m ³ K]
PP COPO	1,16
PP COPO/30talco	1,04
PP COPO/15BN	0,95
PP COPO/20BN	1,06
PP COPO/30BN	1,35

Tabella 3.15 – Valori di calore specifico dei vari materiali, ottenuti tramite Hot Disk.

La Tabella 3.16 riporta i valori medi di conducibilità k [W/mK] con deviazioni standard ottenuti testando i provini stampati a compressione e i provini 3D "puri" dei vari materiali.

Materiale	Provino		Metodo	Conducibilità media k [W/mK]	Deviazione standard [W/mK]
	Pressato	3D			
PP COPO	X		Bulk-isotropic module	0,253	0,003
		X	Anisotropic module	$k_a = 0,154$ $k_r = 0,259$	0,001 0,005
PP COPO/30talco	X		Bulk-isotropic module	0,510	0,004
		X	Anisotropic module	$k_a = 0,418$ $k_r = 0,377$	0,014 0,024
PP COPO/15BN	X		Bulk-isotropic module	0,352	0,013
		X	Anisotropic module	$k_a = 0,260$ $k_r = 0,300$	0,028 0,032
PP COPO/20BN	X		Bulk-isotropic module	0,397	0,008
		X	Anisotropic module	$k_a = 0,310$ $k_r = 0,347$	0,027 0,037
PP COPO/30BN	X		Bulk-isotropic module	0,441	0,008
		X	Anisotropic module	$k_a = 0,364$ $k_r = 0,390$	0,016 0,022

Tabella 3.16 – Valore medio di conducibilità, con relativa deviazione standard, ottenuto per i vari provini "puri" testati all'Hot Disk.

Per confronto, è stato testato anche il PP COPO, prodotto sia per stampaggio a compressione che per stampa 3D.

La Figura 3.41 mostra graficamente i risultati ottenuti all'Hot Disk per i vari provini. In particolare, in funzione del quantitativo di BN [wt%] vengono riportati i valori di conducibilità isotropa per i provini stampati a compressione (curva nera) ed i valori di conducibilità assiale e radiale per i provini 3D (rispettivamente, curva rossa e blu).

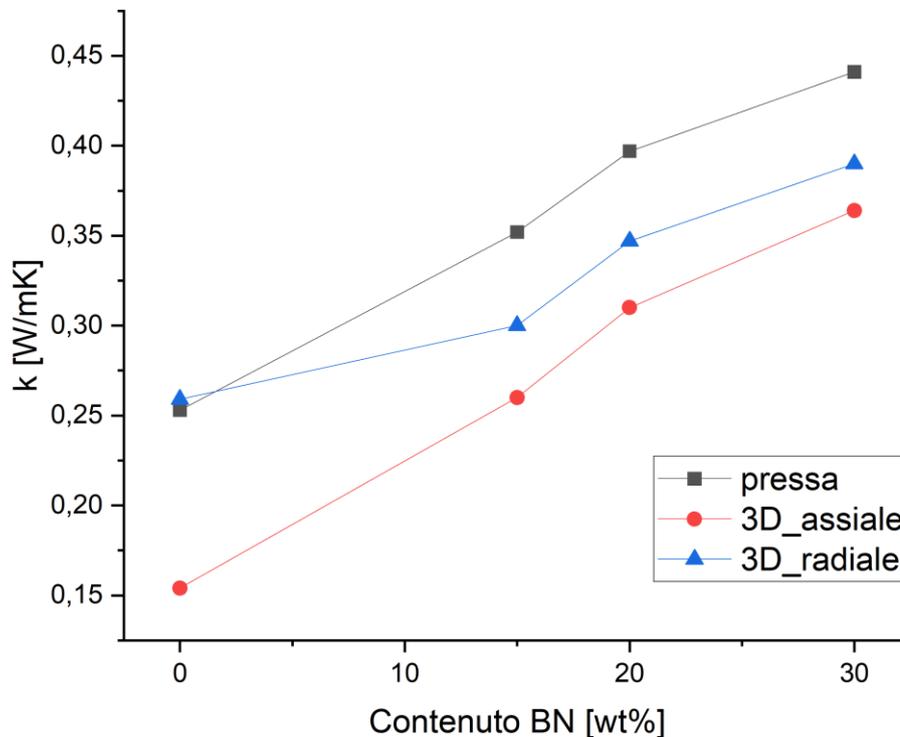


Figura 3.41 – Andamento dei valori di conducibilità misurati in funzione del contenuto di BN.

Coerentemente a quanto riscontrato in letteratura [19, 22], la conduzione termica aumenta per quantitativi crescenti di BN e si osserva l'anisotropia termica dei provini 3D. In particolare, le lamelle di BN, molto più conduttive lungo il piano che trasversalmente, vengono orientate durante il processo FDM lungo la direzione di stampa, comportando la formazione di un reticolo fortemente conduttivo lungo il piano dei provini. Ciò si traduce in valori di conducibilità radiale superiori rispetto a quelli di conducibilità assiale.

Contrariamente a quanto previsto, i provini stampati a compressione mostrano comunque i valori di conducibilità maggiori: nonostante il processo di compressione non induca allineamenti marcati delle cariche nella matrice, i provini prodotti con tale metodo godono di maggiore compattazione, che permette il mantenimento della conducibilità intrinseca del materiale. Come i corrispondenti provini 3D, i valori di conducibilità dei provini stampati a compressione risentono dell'aggregazione delle lamelle di BN, già verificata negli estrusi dei vari compoud; tuttavia, non presentano i vuoti o le disomogeneità lungo le varie direzioni (x, y, z) tipiche del processo 3D che ne intacchino la

conducibilità. Inoltre, l'elevata pressione applicata in fase di produzione potrebbe aver indotto l'allineamento delle cariche lungo una direzione del piano (x o y).

Oltre che dai vuoti, nei provini 3D i valori di conducibilità assiale e radiale sono stati influenzati negativamente da un altro fattore principale, cioè l'orientazione delle lamelle lungo la superficie interna curva dei filamenti depositati. Questo aspetto, anticipato nel Paragrafo 3.3. e verificato tramite analisi SEM, ha comportato una sorta di effetto di schermo tra i vari filamenti, infierendo sulle proprietà di conduzione nelle direzioni trasversali ai filamenti depositati (assumendo y come direzione di stampa, l'orientazione delle lamelle in prossimità della superficie dei filamenti intacca la conducibilità lungo x e z).

In Tabella 3.17 si riportano i valori di conducibilità assiale e radiale ottenuti testando i provini 3D "combinati". Come spiegato nel Paragrafo 3.3., le configurazioni "8+7" e "12+3" sono state testate interponendo il sensore tra le facce piane di PP COPO/30BN, mentre quelle "7+8" e "3+12" tra le facce piane di PP COPO/30talco. Questa operazione è risultata necessaria per caratterizzare in modo consistente e "completo" i provini combinati (ambo i lati) ed evitare che la curvatura della base inferiore ne falsasse i valori di conducibilità.

Provino	Lato considerato		Metodo	Conducibilità media k [W/mK]	Deviazione standard [W/mK]
	PP/BN	PP/talco			
8+7	X		Anisotropic module	$k_a = 0,292$ $k_r = 0,524$	0,011 0,018
7+8		X	Anisotropic module	$k_a = 0,358$ $k_r = 0,532$	0,013 0,023
12+3	X		Anisotropic module	$k_a = 0,191$ $k_r = 0,666$	0,007 0,029
3+12		X	Anisotropic module	$k_a = 0,421$ $k_r = 0,487$	0,010 0,020
3+9+3	X		Anisotropic module	$k_a = 0,217$ $k_r = 0,662$	0,004 0,022

Tabella 3.17 – Valore medio di conducibilità assiale e radiale, con relativa deviazione standard, ottenuti per i vari provini "combinati" testati all'Hot Disk.

Per facilitarne il confronto, i valori ottenuti per le varie configurazioni (testando il lato in PP COPO/30BN) e per il provino "puro" in PP COPO/30BN sono stati riepilogati nell'istogramma riportato in Figura 3.42.

Anche nei provini combinati si assiste all'anisotropia termica prevista dal PP COPO caricato con BN: i valori di conducibilità assiale sono sempre inferiori rispetto a quelli di conducibilità radiale. In particolare, nei provini combinati "12+3" e "3+9+3" sono stati rilevati i valori di conducibilità radiale più elevati, superiori anche rispetto a quelli misurati nel provino "puro" di PP COPO/30BN e nel provino combinato "8+7". Tale caratteristica non è un'implicazione della specifica configurazione del provino, ma è probabilmente dovuta alla migliore qualità superficiale. Infatti, rispetto al PP

COPO/30talco, facilmente stampabile, il PP COPO caricato con BN comporta varie problematiche, quali marcato ritiro volumetrico, disomogeneità ed asperità superficiali. Pertanto, al crescere del numero di layer in PP COPO/30BN diminuisce la qualità dei provini 3D, e quindi la conducibilità termica radiale. Ciò significa che, oltre che dal punto di vista prestazionale, optare per il provino con un minore numero di layer conduttivi superficiali conviene anche da un punto di vista prettamente economico, in quanto si impiega meno materiale caricato con BN.

Per quanto riguarda la direzione assiale, invece, la conducibilità del PP COPO/30BN risulta superiore rispetto a quella dei provini combinati, a causa della natura conduttiva del materiale lungo l'intero spessore, il cui effetto prevale su quello deleterio dettato dai vuoti. I provini combinati, come previsto, mostrano una conducibilità assiale inferiore a causa dell'isolamento termico implicato dai layer in PP COPO/30talco.

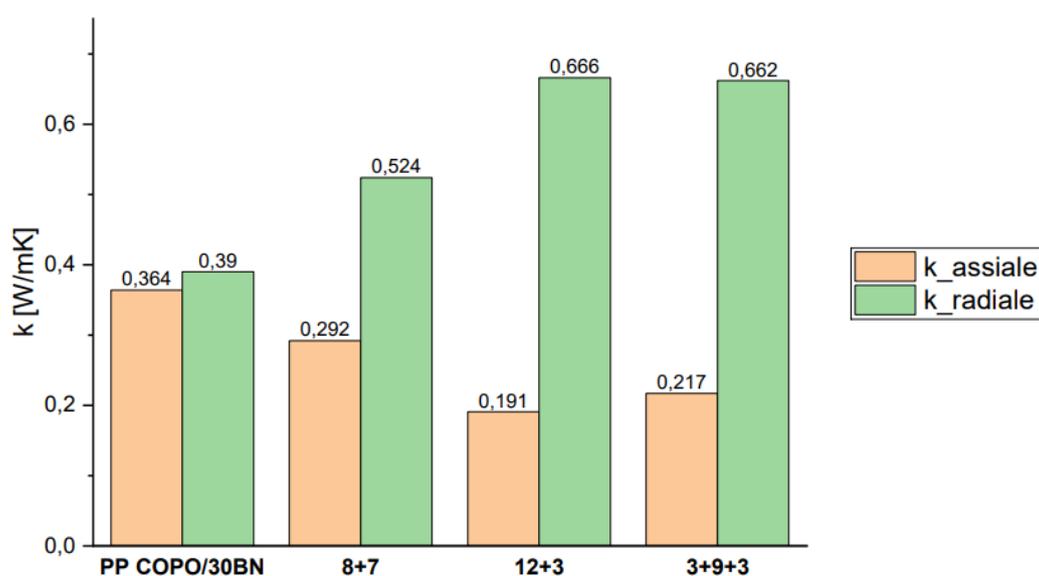


Figura 3.42 – Valori di conducibilità assiale e radiale misurati nel provino 3D “puro” in PP COPO/30BN e nei provini combinati “8+7”, “12+3” e “3+9+3”.

3.5. Prove meccaniche

Per caratterizzare dal punto di vista meccanico i materiali ed i provini 3D ISO-527A-5A realizzati, sono state svolte al dinamometro Instron 5966 delle prove a trazione, con i parametri riportati nel Paragrafo 2.3.3.

In particolare, sono stati testati cinque campioni per ciascuna delle seguenti tipologie di provini 3D:

- PP COPO/30talco;
- PP COPO/30BN;
- Struttura combinata “12+3” di PP COPO/30talco e PP COPO/30BN;
- Struttura combinata “3+9+3” di PP COPO/30talco e PP COPO/30BN.

Per ciascuna tipologia di provino sono stati impiegati gli stessi parametri operativi. Ne segue la trattazione dei risultati.

Compound PP COPO/30talco

In Tabella 3.18 si riportano i valori medi dello spessore del tratto utile di ciascun provino ISO-527A-5A, misurati ed inseriti nel software come input prima di avviare ciascuna prova. È possibile notare che tali valori sono a volte superiori al valore nominale del disegno CAD, pari a 3mm, a volte inferiori (in quest'ultimo caso il valore è giustificabile con la parziale perdita del primo layer, avvenuta nel momento del distacco del provino dalla piattaforma). Si ricorda che lo spessore previsto dalla norma era pari a 2mm, ma questo è stato aumentato a 3mm per un confronto più diretto con i provini utilizzati nelle prove termiche.

n°provino	Spessore medio [mm]
1	3,07
2	2,88
3	3,02
4	3,02
5	2,89

Tabella 3.18 – Spessore medio dei provini in PP COPO/30talco.

In Figura 3.43 vengono mostrate le curve sforzo-deformazione per i vari campioni, mentre in Tabella 3.19 vengono riportati i valori ottenuti graficamente di modulo elastico [MPa], deformazione a rottura [%] e sforzo massimo [MPa], con rispettivi valori minimi, medi, massimi e deviazione standard.

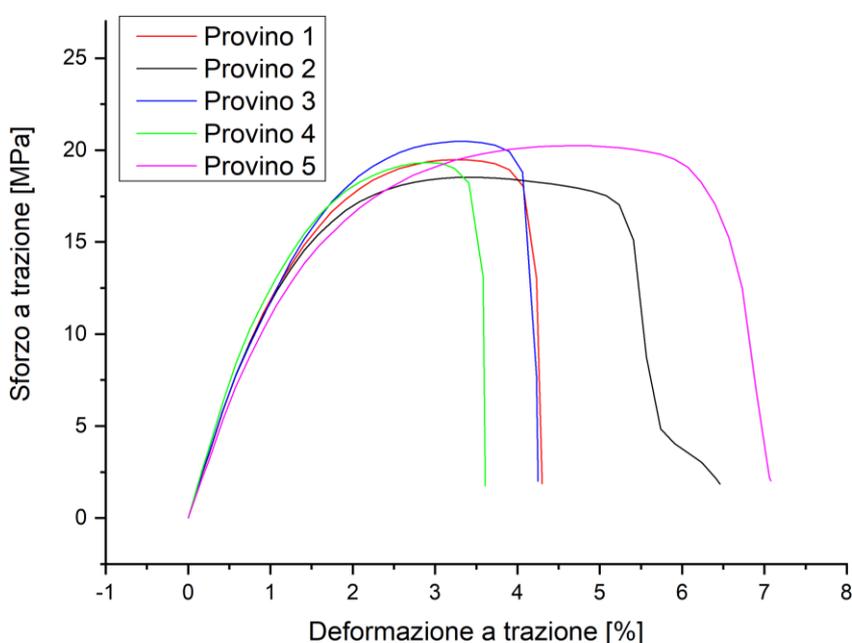


figura 3.43 – Curve sforzo-deformazione dei provini in PP COPO/30talco.

n° provino	Modulo elastico E [MPa]	Deformazione a rottura ϵ_{max} [%]	Sforzo massimo σ_{max} [MPa]
1	1434,0	4,1	19,5
2	1446,4	5,4	18,5
3	1470,6	4,1	20,5
4	1565,7	3,4	19,3
5	1287,4	6,4	20,2
Minimo	1287,4	3,4	18,5
Media	1440,8	4,7	19,6
Massimo	1565,7	6,4	20,5
Deviazione standard	100,1	1,2	0,7

Tabella 3.19 – Valori di modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo ricavati per i provini in PP COPO/30talco.

Dalle curve si può affermare che i risultati sono abbastanza riproducibili, dato che non si osservano sostanziali differenze di comportamento tra i provini. Il comportamento a frattura risulta fragile. In Figura 3.44 si possono apprezzare i provini dopo frattura.

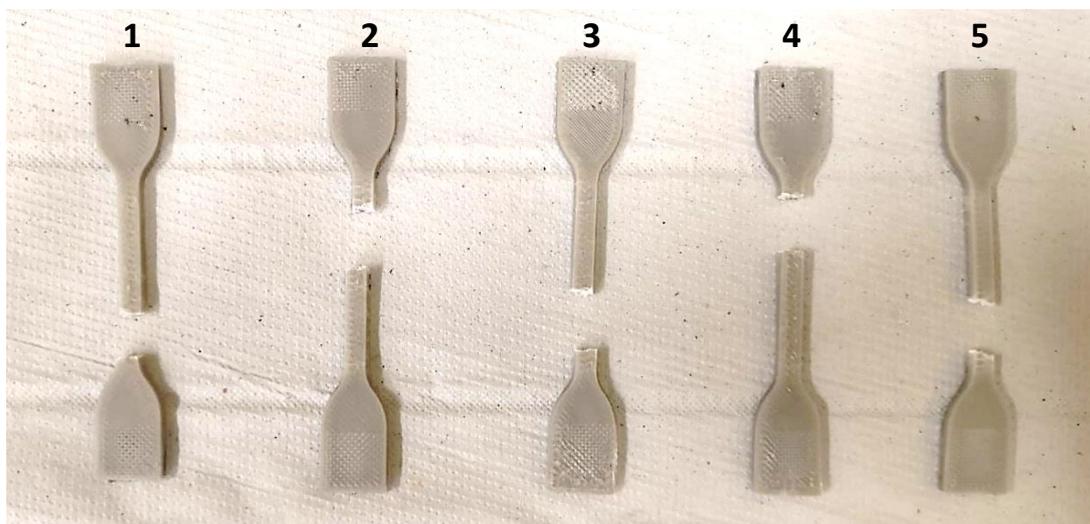


Figura 3.44 – Provini in PP COPO/30talco dopo rottura.

Compound PP COPO/30BN

Analogamente a quanto fatto per il PP COPO/30talco, anche per i provini in PP COPO/30BN sono stati misurati gli spessori medi della sezione centrale, i cui valori vengono riportati in Tabella 3.20. Si nota che i valori sono sempre superiori ai 3mm nominali, probabilmente a causa delle difficoltà di stampa intrinseche del PP COPO/30BN, che infieriscono sulla qualità finale dei provini 3D comportando deposizione irregolare degli ultimi layer e spargimento non ottimizzato del fuso.

n°provino	Spessore medio [mm]
1	3,22
2	3,61
3	3,61
4	3,68
5	3,50

Tabella 3.20 – Spessore medio dei provini in PP COPO/30BN.

Si riportano le curve ottenute al dinamometro in Figura 3.45 ed i valori ottenuti graficamente per modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo in Tabella 3.21.

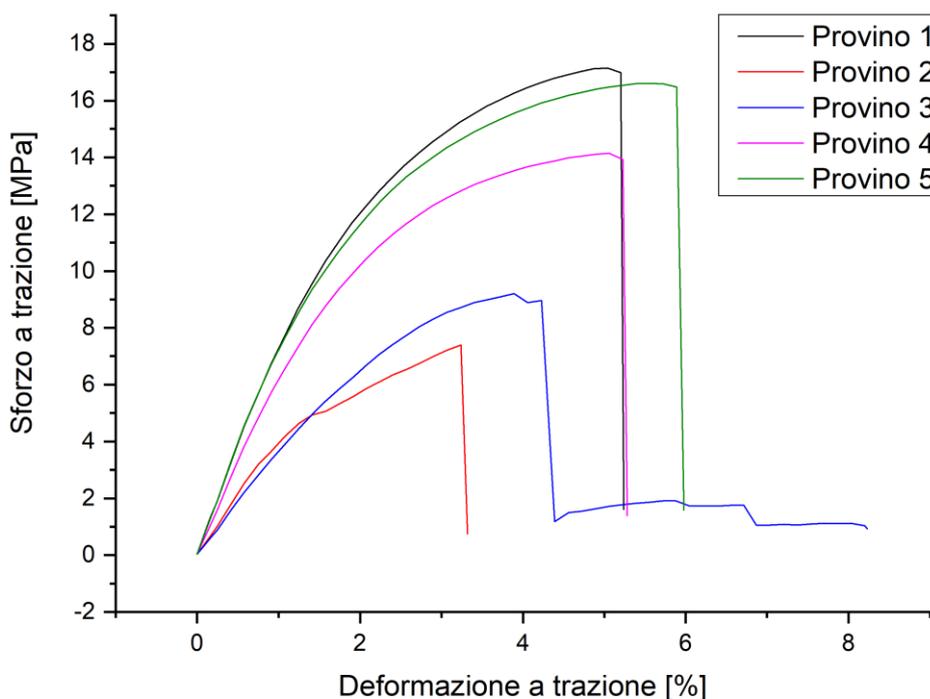


Figura 3.45 – Curve sforzo-deformazione dei provini in PP COPO/30BN.

n° provino	Modulo elastico E [MPa]	Deformazione a rottura ϵ_{max} [%]	Sforzo massimo σ_{max} [MPa]
1	781,4	5,2	17,2
2	410,4	3,2	7,4
3	357,2	4,2	9,2
4	650,8	5,2	14,1
5	795,4	5,9	16,6
Minimo	357,2	3,2	7,4
Media	599,0	4,8	12,9
Massimo	795,4	5,9	17,2
Deviazione standard	205,3	1,0	3,9

Tabella 3.21 – Valori di modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo ricavati per i provini in PP COPO/30BN.

Rispetto al caso precedente, nei provini PP COPO/30BN si nota una maggiore dispersione dei risultati, sia nei valori di modulo elastico, che di deformazione a rottura che di sforzo massimo. In particolare, il Provino 2 e il Provino 3 hanno mostrato il comportamento più anomalo, dovuto al distacco del perimetro rispetto al volume restante, che ha condotto al prematuro cedimento. Anche in questo caso la causa è da ricercare nella scarsa qualità dei provini 3D: le difficoltà di stampa del materiale non permettono la realizzazione di provini compatti e densi come nel caso del PP COPO/30talco e/o delle relative strutture combinate. Inoltre, la necessità dell’aggiunta del raft in fase di stampa ha compromesso particolarmente la qualità dei primi layer dei provini, meno densi, “pieni” e adesi al perimetro; tale aspetto potrebbe aver indotto il prematuro distacco del perimetro.

Rispettivamente, in Figura 3.46 e Figura 3.47 vengono mostrati i provini dopo rottura e il momento del distacco del perimetro dal Provino 2 durante la prova a trazione.

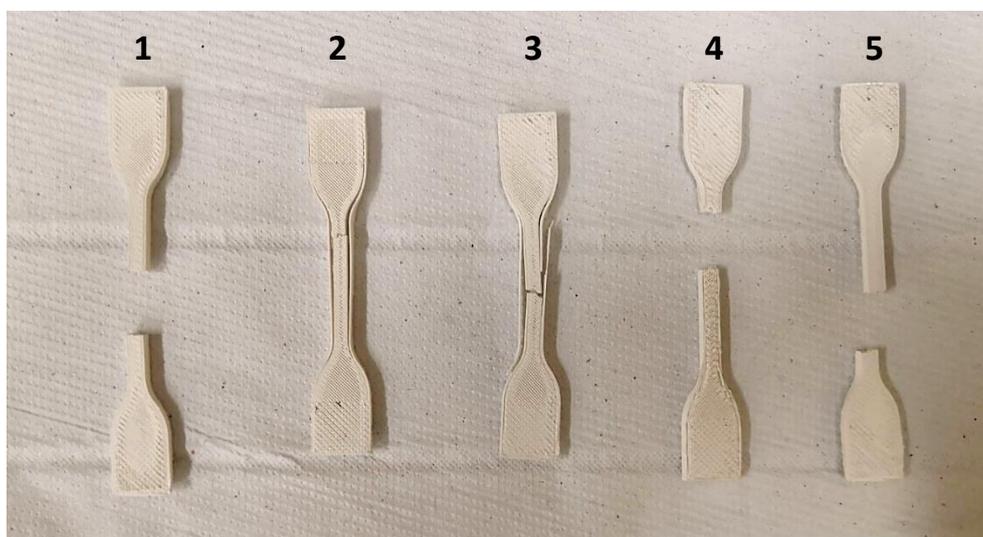


Figura 3.46 – Provini in PP COPO/30BN dopo rottura.

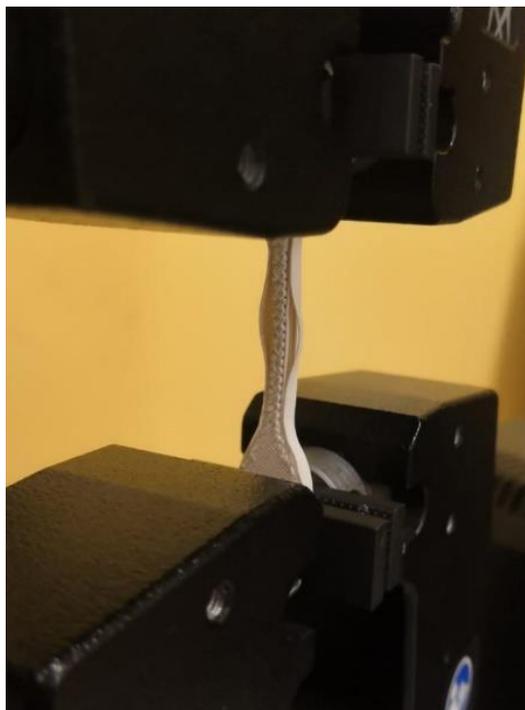


Figura 3.47 – Provino 2 del batch di campioni in PP COPO/30BN, con relativo distacco del perimetro in fase di trazione.

Struttura combinata “12+3”

Vengono riportate in Tabella 3.22 gli spessori effettivi dei provini dopo la stampa. Alla fine del processo di stampa, anche per questi provini il distacco dalla piattaforma è stato difficoltoso, a causa della forte adesione mostrata dai layer in PP COPO/30talco sulla piattaforma; questo aspetto ha comportato parziale perdita di materiale nel primo layer, e quindi valori di spessore inferiori a quello nominale.

n°provino	Spessore medio [mm]
1	2,81
2	2,77
3	2,73
4	2,96
5	3,04

Tabella 3.22 – Spessore medio dei provini combinati “12+3”.

La Figura 3.48 e la Tabella 3.23 mostrano rispettivamente le curve sforzo-deformazione dei provini ed i valori di modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo.

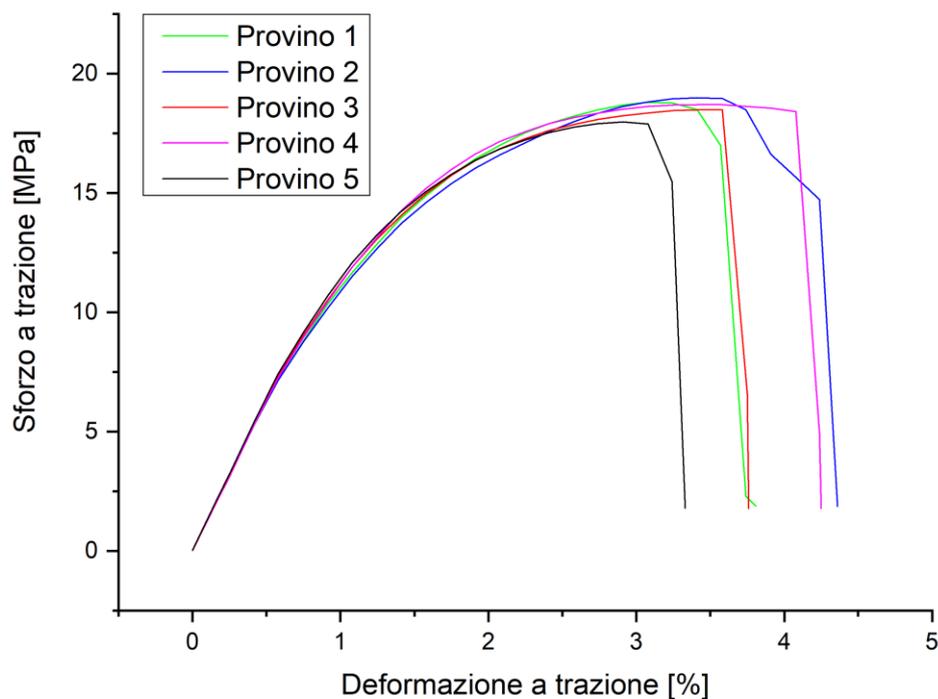


Figura 3.48 – Curve sforzo-deformazione dei provini combinati “12+3”.

n° provino	Modulo elastico E [MPa]	Deformazione a rottura ϵ_{max} [%]	Sforzo massimo σ_{max} [MPa]
1	1301,9	3,6	18,8
2	1311,4	3,9	19,0
3	1283,3	3,6	18,5
4	1290,3	4,1	18,7
5	1332,0	3,2	18,0
Minimo	1283,3	3,2	18,0
Media	1303,8	3,7	18,6
Massimo	1332,0	4,1	19,0
Deviazione standard	19,1	0,3	0,4

Tabella 3.23 – Valori di modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo ricavati per i provini combinati “12+3”.

I risultati ottenuti sono decisamente riproducibili, con valori di deviazione standard molto bassi per tutte e tre le grandezze. Si mostrano in Figura 3.49 i provini testati dopo rottura.

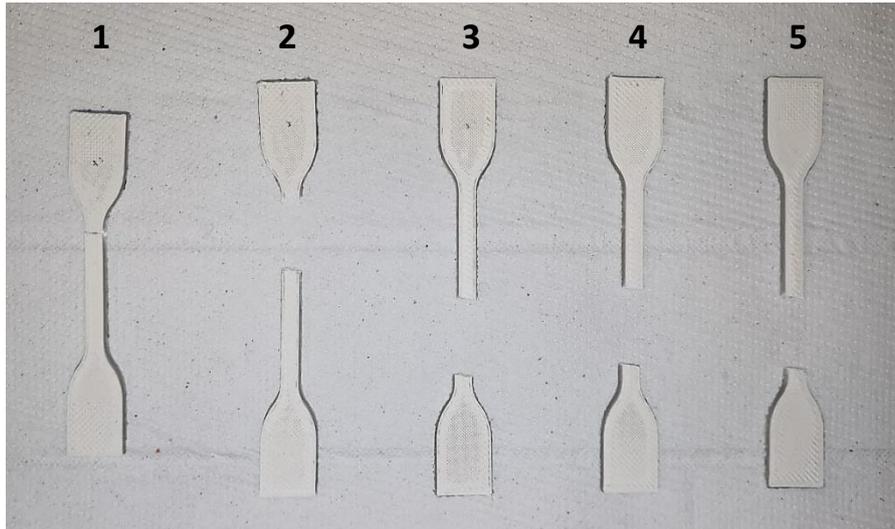


Figura 3.49 – Provini combinati “12+3” dopo rottura.

Struttura combinata “3+9+3”

Infine, sono stati testati i provini combinati “3+9+3”. I valori medi degli spessori del tratto centrale di ciascun provino sono riportati in Tabella 3.22; i valori misurati sono abbastanza coerenti con i 3mm previsti dal disegno CAD.

n°provino	Spessore medio [mm]
1	2,87
2	2,9
3	3,01
4	2,98
5	2,94

Tabella 3.22 – Spessore medio dei provini combinati “3+9+3”.

Si riportano le relative curve ottenute al dinamometro in Figura 3.50 ed i valori ottenuti graficamente per modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo in Tabella 3.25.

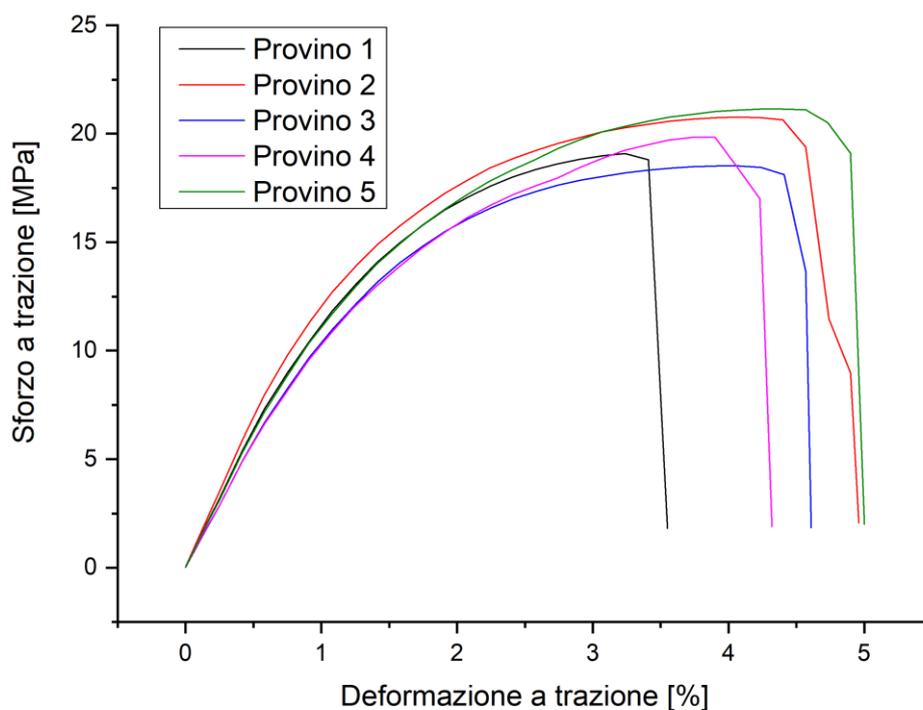


Figura 3.50 – Curve sforzo-deformazione dei provini combinati “3+9+3”.

n° provino	Modulo elastico E [MPa]	Deformazione a rottura ϵ_{max} [%]	Sforzo massimo σ_{max} [MPa]
1	1311,3	3,4	19,1
2	1444,8	4,6	20,8
3	1181,6	4,6	18,5
4	1203,3	4,2	19,8
5	1295,0	4,9	21,1
Minimo	1181,6	3,4	18,5
Media	1287,2	4,3	19,9
Massimo	1311,3	4,9	21,1
Deviazione standard	104,5	0,6	1,0

Tabella 3.25 – Valori di modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo ricavati per i provini combinati “3+9+3”.

I risultati ottenuti mostrano una certa riproducibilità del comportamento dei provini, di cui si mostra in Figura 3.51 una foto post test di trazione.

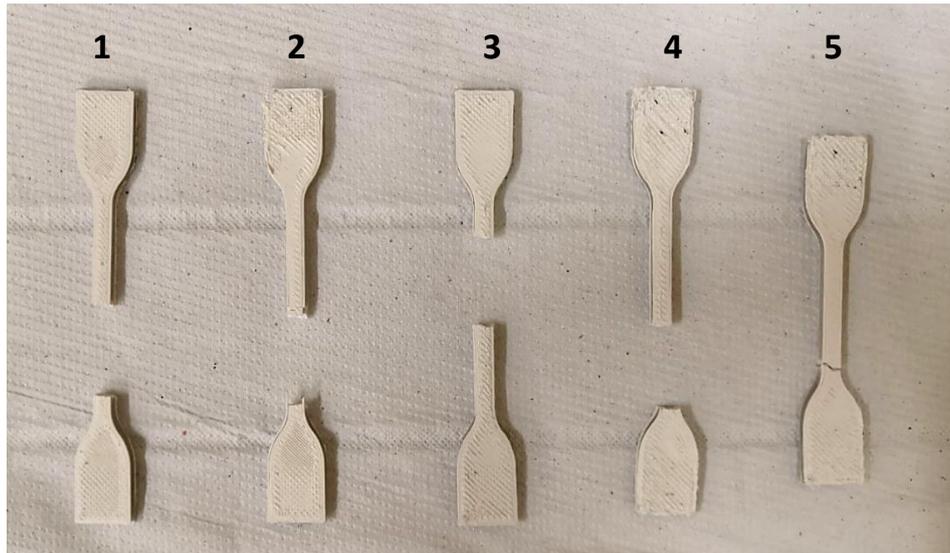


Figura 3.51 – Provini combinati “3+9+3” dopo rottura.

Confronto dei risultati per i vari provini

Tutte le varie tipologie di provini hanno mostrato comportamento fragile. In Figura 3.52 si riporta un grafico utile al confronto delle proprietà meccaniche ricavate. In particolare, viene mostrato l'andamento del modulo elastico E [MPa] e dello sforzo massimo σ_{max} [MPa] in funzione del n° di layer in PP COPO/30BN presenti nei vari provini 3D. Nei campioni interamente in PP COPO/30talco, tale valore è nullo, mentre per i campioni interamente in PP COPO/30BN è pari al massimo (=15 layer); i provini combinati “12+3” e “3+9+3” sono costituiti rispettivamente da 3 e 6 layer in PP COPO/30BN.

Dal grafico si evince che, come previsto, il PP COPO/30talco è il materiale meccanicamente più prestante, sia in termini di rigidità che di resistenza, mentre il PP COPO/30BN il più scarso. Tale aspetto è sicuramente riconducibile alla natura dei diversi materiali, ma in parte anche legato alla diversa “stampabilità” dei materiali. Rispetto al PP COPO/30talco ed al PP COPO/30BN, i provini combinati mostrano comportamento molto simile a quello dei provini in solo PP COPO/30talco: i valori di modulo elastico sono leggermente inferiori, mentre il valore medio di sforzo massimo praticamente non varia, soprattutto nel caso della struttura “3+9+3”, il cui cuore in PP COPO/30talco permette di sostenere gli stessi carichi dei provini in PP COPO/30talco ma con un numero inferiore di layer.

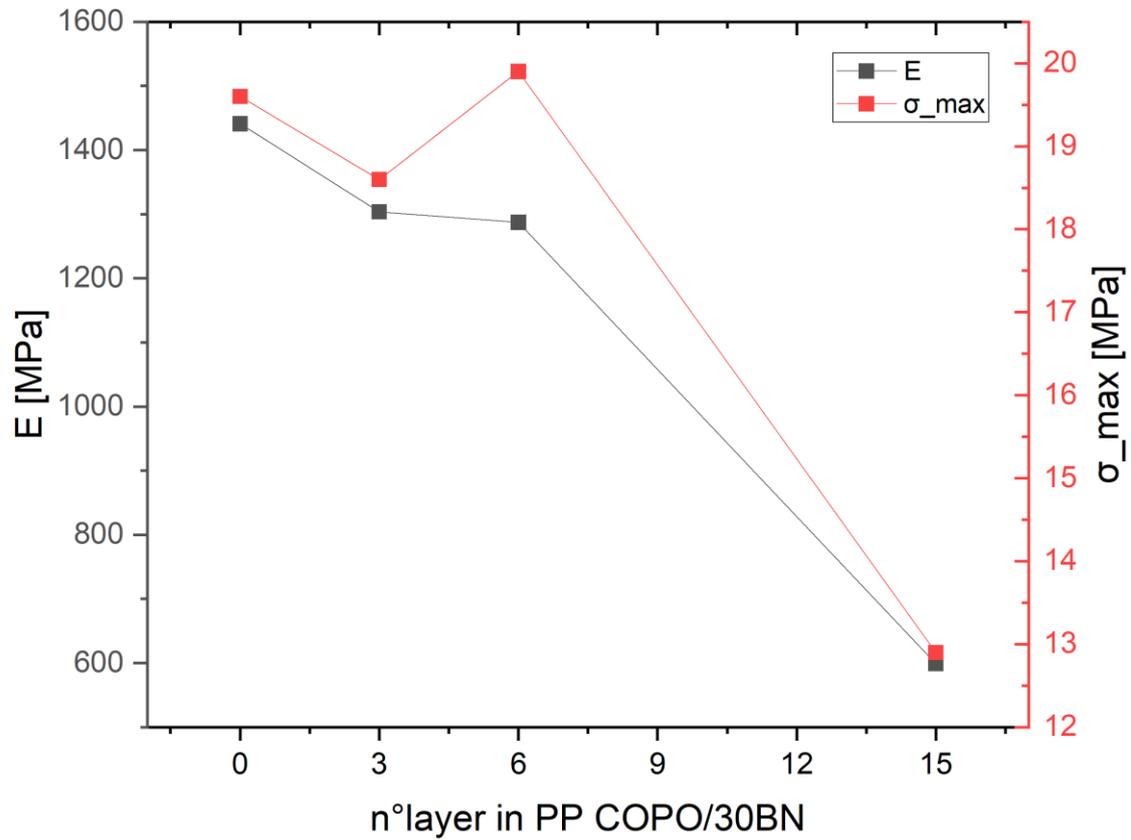


Figura 3.52 – Andamento del modulo elastico E [MPa] e dello sforzo massimo σ_{max} [MPa] in funzione del n° di layer in PP COPO/30BN presenti nei vari provini 3D testati al dinamometro.

Per concludere, si riportano in Figura 3.53 tre grafici raffiguranti i valori medi di modulo elastico, deformazione a rottura e sforzo massimo delle quattro tipologie di provini testati, con relativa deviazione standard.

Per quanto riguarda il modulo elastico, i provini in PP COPO/30talco mostrano il valore medio più elevato, pari a 1440,8 MPa, seguito dai provini combinati “12+3” (1303,8 MPa), “3+9+3” (1287,2 MPa) e dai provini in PP COPO/30BN (599,0 MPa). L’allungamento a rottura ϵ_{max} [%] non ha mostrato evidenti differenze in funzione della tipologia di provino, che risulta in ogni caso abbastanza basso; si nota però che, a parità di tipologia di provino, ϵ_{max} è risultata la grandezza meccanica meno ripetibile. Infine, per quanto riguarda lo sforzo massimo, le prestazioni dei provini combinati “12+3” e “3+9+3” sono praticamente le stesse (rispettivamente, 18,6 MPa e 19,9 MPa), e molto simili a quelle dei provini in PP COPO/30talco (19,6 MPa).

La tipologia di provino per cui è stata rilevata la maggiore dispersione dei risultati è quella in PP COPO/30BN, probabilmente a causa della scarsa qualità dei primi layer, mentre quella con le minime varianze è quella combinata “12+3”. I provini “3+9+3” risultano quelli con il compromesso di rigidità e resistenza ottimale.

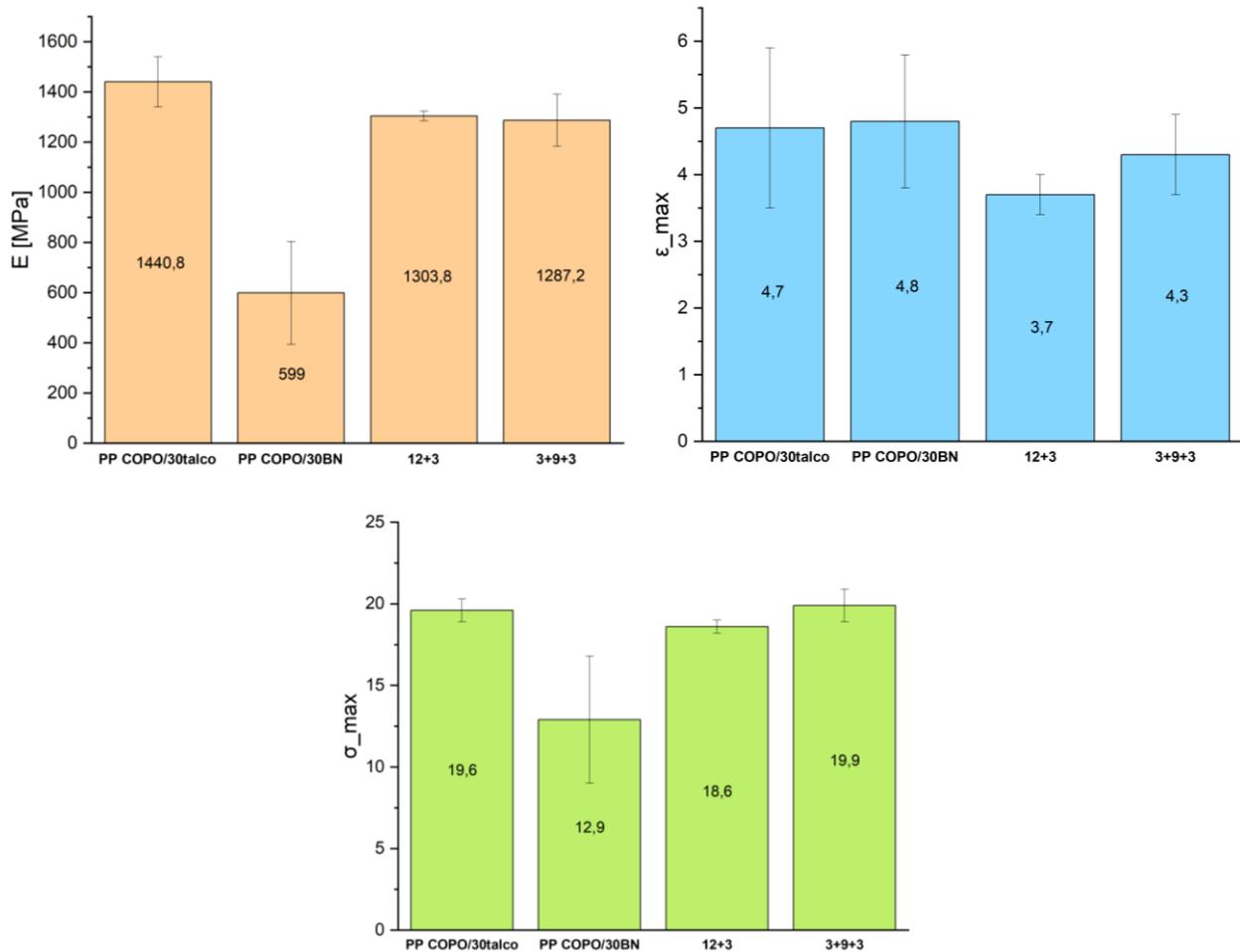


Figura 3.53 – Confronto dei valori medi di modulo elastico E [MPa], deformazione a rottura ϵ_{max} [%] e sforzo massimo σ_{max} [MPa], con relative varianze per le varie tipologie di provini testate.

In conclusione, si può affermare che i provini combinati offrono una valida soluzione come strutture 3D superficialmente conduttive meccanicamente resistenti.

4. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha avuto come obiettivo lo sviluppo di materiali compositi polimerici termicamente conduttivi, con relativa produzione di provini 3D tramite processo FDM. A tale scopo, sono stati preparati tre diversi compound a partire da una matrice di PP COPO, additivati rispettivamente con il 15, 20 e 30 wt% di nitruro di boro. Parallelamente, è stato preparato un quarto compound a base di PP COPO caricato con il 30 wt% di talco. I materiali ottenuti sono stati caratterizzati e successivamente utilizzati per l'estrusione di filamenti destinati al processo di stampa. Sono state quindi realizzate diverse configurazioni di provini 3D combinando il PP COPO/BN, conduttivo, ed il PP COPO/talco, meccanicamente resistente, variando il numero di strati per ottimizzare il compromesso tra conducibilità superficiale e resistenza meccanica. Le caratterizzazioni eseguite tramite Hot Disk e dinamometro hanno permesso di valutare le proprietà termiche e meccaniche delle diverse configurazioni 3D.

La distribuzione e la dispersione delle particelle di nitruro di boro e talco nella matrice in PP COPO sono state valutate mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). La morfologia risultante ha mostrato una sufficiente distribuzione ma anche la presenza di alcune zone in cui la dispersione e la distribuzione delle cariche nei quattro compound non sono risultate completamente ottimizzate. Tale comportamento è stato riscontrato anche nei campioni di filamenti e nei pezzi 3D analizzati al SEM, indicando che i processi di filatura e stampa 3D non hanno indotto sforzi sufficientemente elevati tali da rompere gli aggregati di cariche e ottimizzarne la dispersione. Le analisi reologiche condotte sui compound hanno evidenziato invece il comportamento non newtoniano dei materiali, confermando la loro idoneità per i successivi processi di filatura e stampa 3D.

La produzione di fili con superficie liscia e sezione circolare costante è stata ostacolata dall'elevata cristallinità del PP COPO e dalla sua intrinseca tendenza a ritirarsi durante il raffreddamento dallo stato fuso. Tale tendenza è stata minimizzata caricando la matrice con talco, mentre nei compound caricati con BN è rimasta pressoché invariata. Le dimensioni variabili dei fili hanno avuto un impatto negativo sulla facilità di stampa dei provini 3D, sulla loro qualità estetica e sulle loro proprietà, in particolare quelle di conduzione termica. È stato osservato che la configurazione dei provini influisce significativamente sul grado di deformazione durante la stampa. In particolare, l'uso di un maggior numero di strati in PP COPO/30talco nei provini "combinati" e l'utilizzo di un raft per i provini "ad osso di cane" sono state strategie efficaci per migliorare la qualità dei provini e ridurre i problemi di distorsione e adesione in fase di stampa.

L'analisi microscopica al SEM dei provini 3D ha permesso di valutarne la qualità a livello microstrutturale e l'orientazione delle cariche lungo la direzione di stampa. L'analisi ha confermato l'ottima adesione tra i materiali PP COPO/BN e PP COPO/30talco, ed è stata notata una correlazione tra lo spessore dei provini e la qualità della deposizione, con un aumento della porosità tra i filamenti degli strati all'aumentare della distanza dal piatto di stampa.

Tramite Hot Disk sono state eseguite le analisi termiche sui provini 3D, i quali hanno mostrato una chiara anisotropia termica: per ogni provino a base BN prodotto, la conducibilità radiale è risultata infatti maggiore della conducibilità assiale, e questo risultato ha confermato l'orientamento preferenziale delle lamelle di BN lungo il piano di stampa durante il processo FDM, già osservato al

SEM. In linea con le aspettative, la conducibilità termica dei provini è aumentata all'aumentare del contenuto di BN. È stato notato che la conducibilità radiale è influenzata principalmente dalla qualità superficiale dei provini, che peggiora con l'aumentare dei layer depositati; la conducibilità assiale è invece dominata dalla presenza o assenza del materiale isolante lungo lo spessore del provino. Le configurazioni "12+3" e "3+9+3" hanno mostrato i valori di conducibilità radiale più alti, a discapito della conducibilità assiale a causa degli strati isolanti. Inoltre, in tutti i provini 3D è stato ipotizzato un "effetto di schermo termico" tra i filamenti depositati, dettato dall'orientamento delle lamelle lungo la superficie curva dei singoli filamenti, che riduce la conducibilità termica lungo le direzioni trasversali ai filamenti depositati.

Infine, i provini 3D sono stati caratterizzati meccanicamente tramite prove di trazione. Tutte le tipologie di provini hanno mostrato un comportamento fragile, caratteristico dei polimeri caricati. Il PP COPO/30talco si è confermato essere il materiale più rigido e resistente, seguito dai provini combinati e infine dal PP COPO/30BN. I provini combinati, in particolare la configurazione "3+9+3", rappresentano un valido compromesso, mantenendo una resistenza simile al PP COPO/30talco.

In conclusione, questo studio ha dimostrato il potenziale della stampa 3D per la produzione di compositi polimerici conduttivi, evidenziando come il processo produttivo, la composizione e la configurazione dei provini influenzino le relative proprietà termiche e meccaniche. L'adozione combinata di un materiale isolante per gli strati interni e di un materiale conduttivo per gli strati esterni dei campioni 3D consente di ottenere simultaneamente conducibilità termica superficiale e performance meccaniche adeguate all'applicazione. Oltre ai vantaggi prestazionali, tale approccio risulta vantaggioso anche dal punto di vista economico: riducendo l'impiego di materiale conduttivo, presumibilmente più costoso rispetto a quello meccanicamente resistente, si possono minimizzare gli sprechi materiali ed economici, a parità di prestazioni termiche superficiali e meccaniche. Il metodo discusso potrebbe essere quindi impiegato per la realizzazione di piccoli componenti polimerici conduttivi, ad esempio in applicazioni di microelettronica come scambiatori di calore. Ulteriori ricerche potrebbero concentrarsi sull'ottimizzazione delle geometrie 3D dei componenti e sull'esplorazione di nuovi materiali compositi per migliorare ulteriormente le prestazioni.

Bibliografia

- [1] Ngo T., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K. & Hui D., 2018, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Composites Part B: Engineering*, 143, 172-196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
- [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] Lorenzi E., 2023, Sviluppo di materiali con proprietà di ritardo alla fiamma e di conducibilità termica per la stampa 3D. Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino.
- [5] 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. <https://doi.org/10.1108/rpj-01-2013-0012>
- [6] Bertolino M., Battezzato D., Arrigo R. & Frache A., 2021, Designing 3D printable polypropylene: Material and process optimisation through rheology. *Additive Manufacturing*, 40, 101944. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101944>
- [7] Sito web: <https://all3dp.com/2/how-to-prevent-abs-from-warping-on-a-heated-bed/> [Febbraio 2025]
- [8] Wickramasinghe S., Do T., & Tran P., 2020, FDM-Based 3D printing of polymer and associated composite: A review on mechanical properties, defects and treatments, *Polymers*, 12(7), 1529. <https://doi.org/10.3390/polym12071529>
- [9] Wang X., Jiang M., Zhou Z., Gou J. & Hui D., 2017, 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective, *Composites Part B: Engineering*, 110, 442–458. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.034>
- [10] Spörk, M., Savandaiah C., Arbeiter F., Schuschnigg S., & Holzer, C., 2017, Properties of Glass Filled Polypropylene For Fused Filament Fabrication, *SPE ANTEC Anaheim*, 105-111
- [11] Spörk M., Gonzalez-Gutierrez J., Lichal C., Cajner H., Berger G., Schuschnigg S., Cardon L., & Holzer C., 2018, Optimisation of the adhesion of polypropylene-based materials during extrusion-based additive manufacturing, *Polymers*, 10(5), 490. <https://doi.org/10.3390/polym10050490>
- [12] Chen J., Liu X., Tian Y., Zhu W., Yan C., Shi Y., Kong L. B., Qi H. J. & Zhou K., 2021, 3D-Printed anisotropic polymer materials for functional applications, *Advanced Materials*, 34(5), 2102877. <https://doi.org/10.1002/adma.202102877>
- [13] 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. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.02.026>
- [14] Tekinalp H., Kunc V., Velez-Garcia G., Duty C., Love L., Naskar A., Blue C. & Ozcan S., 2014, Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing, *Composites Science and Technology*, 105, 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.10.009>

- [15] Matsuzaki R., Ueda M., Namiki M., Jeong T., Asahara H., Horiguchi K., Nakamura T., Todoroki A. & Hirano Y., 2016, Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation, *Scientific Reports*, 6(1). <https://doi.org/10.1038/srep23058>
- [16] Guo Y., Chang C., Halada G., Cuiffo M.A., Xue Y., Zuo X., Pack S., Zhang L., He S., Weil E. & Rafailovich M., Engineering flame retardant biodegradable polymer nanocomposites and their application in 3D printing, *Polymer Degradation and Stability*, 137, 205-215. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.019>
- [17] Huang P., Xia Z. & Cui S., 2018, 3D printing of carbon fiber-filled conductive silicon rubber, *Materials & Design*, 142, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.12.051>
- [18] Phatharapeetranun N., Ksapabutr B., Marani D., Bowen J. & Esposito V., 2017, 3D-printed barium titanate/poly-(vinylidene fluoride) nano-hybrids with anisotropic dielectric properties, *Journal of Materials Chemistry C*, 5(47), 12430–12440. <https://doi.org/10.1039/c7tc03697c>
- [19] Bagatella S., Cereti A., Manarini F., Cavallaro M., Suriano R. & Levi M., 2024, Thermally Conductive and Electrically Insulating Polymer-Based Composites Heat Sinks Fabricated by Fusion Deposition Modeling, *Polymers*, 16(3), 432. <https://doi.org/10.3390/polym16030432>
- [20] Shemelya C., De La Rosa A., Torrado A., Yu K., Domanowski J., Bonacuse P., Martin R., Juhasz M., Hurwitz F., Wicker R., Conner B., MacDonald E. & Roberson D., 2017, Anisotropy of thermal conductivity in 3D printed polymer matrix composites for space based cube satellites, *Additive Manufacturing*, 16, 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.05.012>
- [21] 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. <https://doi.org/10.1002/pat.4858>
- [22] 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: Applied Science and Manufacturing*, 150, 106586. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106586>
- [23] PP ISPLEN PB170G2M – Repsol Chemicals: https://www.b2bpolymers.com/TDS/Repsol_Isplen_PB170G2M.pdf [Febbraio 2025]
- [24] Sito web IMI FABI SpA: <https://www.imifabi.com/53-Talc.html> [Febbraio 2025]
- [25] Nitruro di boro – Sigma Aldrich: <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/255475> [Febbraio 2025]
- [26] Sito web: <https://www.foeth.com/it/estrusori/estrusori-a-doppia-vite/leistritz-zse-18-hp-ph-estrusore-a-doppia-vite-359w974/> [Febbraio 2025]
- [27] Ballardore G., 2022, Studio dei diversi processi di formatura di materiali di riciclo provenienti da mascherine chirurgiche. Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino.
- [28] Sito web ThermoFisher Scientific™: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-7600#/567-7600> [Febbraio 2025]
- [29] Sito web Felfil S.r.l.: <https://felfil.com/it/felfilevo-filament-maker/?v=058f38ac9331> [Febbraio 2025]

- [30] Sito web FlashForge®: <https://flashforge.com/blogs/download-center/creator-series> [Febbraio 2025]
- [31] Sito web Simplify3D®: <https://www.simplify3d.com/> [Febbraio 2025]
- [32] Sito web: <https://printingit3d.com/how-to-change-your-print-resolution-in-simplify3d/> [Febbraio 2025]
- [33] Romero A., Piovani M., Mainetti C., Stechina D., Mendoza S., Martín H. & Maggi N., 2021, Tensile properties of 3D printed polymeric pieces: Comparison of several testing setups, *Ingeniería e Investigación*, 41(1), Artículo e84467. <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v41n1.84467>
- [34] Sito web: <https://www.simplify3d.com/resources/articles/rafts-skirts-and-brims/> [Febbraio 2025]
- [35] Grigorescu R., Grigore M., Iancu L., Ghioca P., and Ion R., 2019, Waste Electrical and Electronic Equipment: A Review on the Identification Methods for Polymeric Materials, *Recycling*, 4, 32. <https://doi.org/10.3390/recycling4030032>
- [36] 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> [Febbraio 2025]
- [37] Yüksel N., 2016, The review of some commonly used methods and techniques to measure the thermal conductivity of insulation materials, *Insulation Materials in Context of Sustainability*, 6. <http://dx.doi.org/10.5772/64157>
- [38] Akhtar K., Khan S., Khan S. B., Asiri A., 2018, Scanning Electron Microscopy: principle and applications in nanomaterials characterization, *Springer Nature, Handbook of Materials Characterization*, 4. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4
- [39] Arrigo R., Frache A., 2022, FDM Printability of PLA Based-Materials: The Key Role of the Rheological Behavior, *Polymers*, 14(9), 1754. <https://doi.org/10.3390/polym14091754>