

POLITECNICO DI TORINO

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Panoramica delle principali tecniche di fabbricazione additiva dei
polimeri, loro caratteristiche e casi studio**



Relatore

prof. Marco Sangermano

Candidato

Lorenzo Fea

Anno Accademico 2019-2020

*Dedicata alla mia famiglia, alla mia fidanzata, ai miei amici
ed a tutti coloro che mi hanno sostenuto in questo lungo percorso*

Indice

1. Introduzione.....	6
2. Modello 3D.....	9
3. Fused deposition modelling.....	10
3.1. Processo di stampa.....	10
3.2. Ottimizzazione di performance e qualità.....	15
3.2.1. Finitura superficiale.....	16
3.2.2. Accuratezza dimensionale.....	17
3.2.3. Tempo di fabbricazione.....	19
3.2.4. Proprietà meccaniche statiche.....	19
3.2.5. Proprietà meccaniche dinamiche.....	22
3.2.6. Costi di processo.....	22
3.2.7. Proprietà termiche.....	23
3.2.8. Resistenza all'usura.....	23
3.2.9. Condizioni ambientali.....	24
3.3. Materiali processati nella FDM.....	25
3.3.1. Polimeri puri.....	27
3.3.2. Blend polimerici.....	30
3.3.3. Compositi a matrice polimerica.....	32
3.4. Tecniche post processo.....	37
3.4.1. Finitura meccanica.....	37
3.4.2. Finitura chimica.....	39
3.4.3. Finitura laser.....	40
3.5. Simulazioni numeriche dei processi FDM.....	41
3.6. Considerazioni finali sulla FDM.....	42
4. Polimerizzazione vat.....	43
4.1. Processo di stampa.....	44
4.2. Scelta della tecnica tra SLA e DLP.....	46
4.3. Ottimizzazione e modellizzazione.....	47
4.3.1. Modelli legati alla fotopolimerizzazione: introduzione.....	50
4.3.2. Modello cinetico meccanicistico puntuale.....	52
4.3.3. Modello cinetico fenomenologico.....	55
4.4. Materie prime utilizzate nella VP.....	57
4.5. Requisiti del liquido precursore.....	59
4.6. Materiali prodotti dalla VP.....	61

4.6.1.	Resine pure standard.....	61
4.6.2.	Resine biocompatibili.....	62
4.6.3.	Resine composite.....	65
4.7.	VP per la produzione di ceramici.....	69
4.8.	Considerazioni finali sulla VP.....	71
5.	Fusione a letto di polvere.....	72
5.1.	Processo di stampa.....	73
5.2.	Ottimizzazione delle performance.....	75
5.3.	Modellizzazione dei processi SLS.....	77
5.3.1.	Modelli del processo termico.....	78
5.3.2.	Modelli del processo di sinterizzazione.....	82
5.3.3.	Modelli del comportamento meccanico.....	86
5.4.	Materiali processati in SLS.....	88
5.4.1.	Polveri di polimero puro.....	92
5.4.2.	Polveri di Blend polimerici.....	102
5.4.3.	Compositi processati in SLS.....	103
5.5.	Considerazioni finali sulla SLS.....	111
6.	Sostenibilità nei processi di AM polimerico.....	112
6.1.	Materie prime rinnovabili e prodotti AM biodegradabili.....	113
6.1.1.	Polisaccaridi.....	114
6.1.2.	Proteine.....	114
6.1.3.	Polimeri sintetici biodegradabili.....	115
6.1.4.	Piccole molecole rinnovabili per VP.....	117
6.2.	Riprocesso, rimodellazione e riciclo chimico.....	119
6.3.	AM per applicazioni di sostenibilità.....	121
6.4.	Conclusioni sulla sostenibilità dei processi AM.....	125
7.	Caso studio N° 1: testina di un robot ad uso alimentare rivoluzionata con la stampa 3D FDM.....	126
7.1.	Attuali caratteristiche del componente.....	127
7.2.	Redesign e vantaggi ottenuti.....	132
7.2.1.	Minore utilizzo di materiale:.....	134
7.2.2.	Minori consumi energetici.....	138
7.2.3.	Assenza di una giunzione.....	138
7.3.	Conclusioni sul caso studio N° 1.....	139
8.	Caso studio N° 2: Strutture polimeriche AM per la raccolta della luce solare.....	140

8.1. Materiali utilizzati e metodo di fabbricazione	141
8.2. Confronto tra processo di reazione fotocatalitica in batch o in flusso attraverso il prototipo AM.....	142
8.3. Discussione dei risultati	143
8.4. Conclusioni sul caso studio N° 2	146
9. Conclusioni.....	147
10. Bibliografia.....	148

1. Introduzione

I sistemi di fabbricazione additiva sono stati sviluppati con lo scopo di produrre prototipi in fase di ricerca oppure pezzi unici, garantendo una libertà geometrica molto elevata nell'ottenimento di pezzi cosiddetti near-net shape e senza la necessità di un investimento iniziale elevato per la singola linea produttiva (come ad esempio il costo di uno stampo). Questo a discapito di un tempo di fabbricazione molto maggiore (nell'ordine di alcune ore per un processo di stampa) rispetto a sistemi tradizionali come lo stampaggio ad iniezione (il quale impiega normalmente solo pochi secondi). Nonostante alcune limitazioni tra cui soprattutto la bassa produttività, dal gli anni 1980 la fabbricazione additiva (o Additive Manufacturing), anche nota come stampa 3D, ha rivoluzionato l'industria moderna introducendo il concetto di unire il materiale strato su strato (layer by layer) al fine di creare oggetti complessi a partire da modelli digitali tridimensionali, solitamente modelli CAD [1]. Queste tecnologie hanno iniziato a prendere piede anche nella produzione vera e propria di componenti destinati alla vendita e all'impiego sul campo, trovando applicazione in sempre più settori industriali (il diagramma a torta in figura 1 ne rappresenta gli impieghi principali).

For what usage do you use 3D printing?

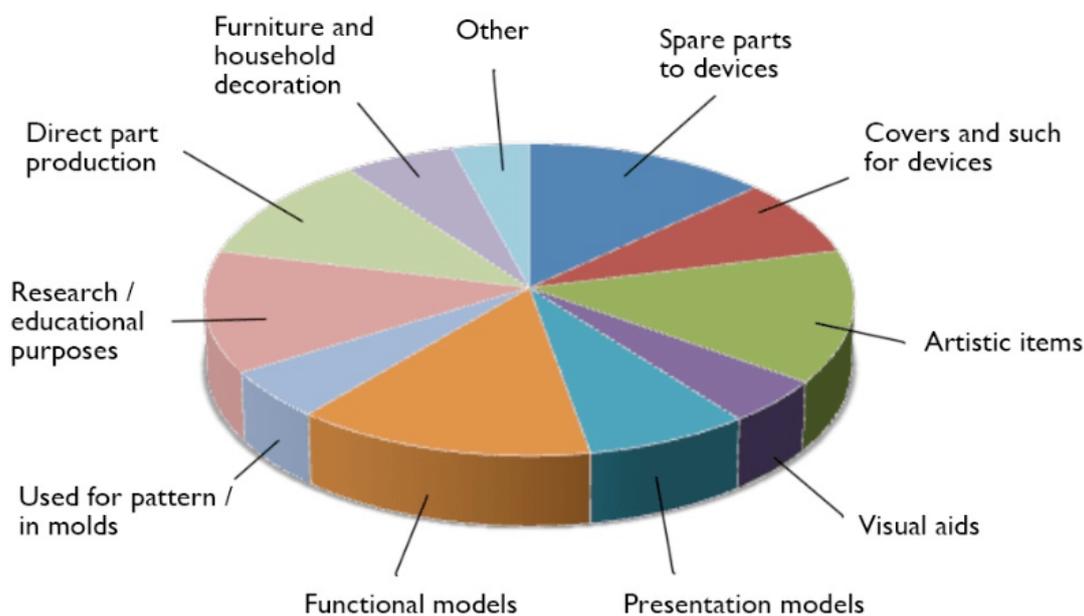


Figura 1: Diagramma a torta rappresentante i principali utilizzi dell'additive manufacturing. Stima riferita al 2019 [2]

Normalmente le stampanti 3D vengono utilizzate per la produzione di piccoli lotti di pezzi con dimensioni medio ridotte e dalla geometria complessa, che altrimenti sarebbero difficili (se non impossibili) da fabbricare con le tecniche convenzionali e richiederebbero compromessi come l'elevato consumo di materiale e l'ottenimento di forme e geometrie non ottimali. Sfruttando le potenzialità della stampa 3D è anche possibile effettuare un re-design della geometria di pezzi già esistenti così da ottimizzarne il peso e la forma, e quindi l'utilizzo di materiale e le proprietà meccaniche degli stessi. Il materiale sarà quindi presente in modo strategico, solamente ove è necessario. È inoltre possibile ristrutturare e produrre come pezzo unico delle parti che in precedenza venivano prodotte separatamente e necessitavano di una giunzione, la quale costituisce spesso un elemento di debolezza meccanica ed un consumo di tempi e costi di produzione nonché di montaggio. Vengono anche prodotti pezzi già compresi di parti mobili e articolazioni.

L'AM è anche vista come una tecnologia di produzione sostenibile dal punto di vista ambientale e potrebbe potenzialmente ridurre fino a 525,5 Mt (milioni di tonnellate) di emissioni totali di anidride carbonica entro il 2025. Nello sviluppo di certi prodotti, l'uso dell'AM può ridurre i costi necessari fino al 70% e il cosiddetto time to market fino al 90%. Con tali notevoli vantaggi, si prevede che il mercato globale dell'AM presenti un rapido tasso di crescita annuale del 22%, e che raggiungerà i 23 miliardi di dollari entro il 2023 [3]. Nel grafico presente in figura 2 è rappresentata questa tendenza negli anni passati e prossimi futuri.

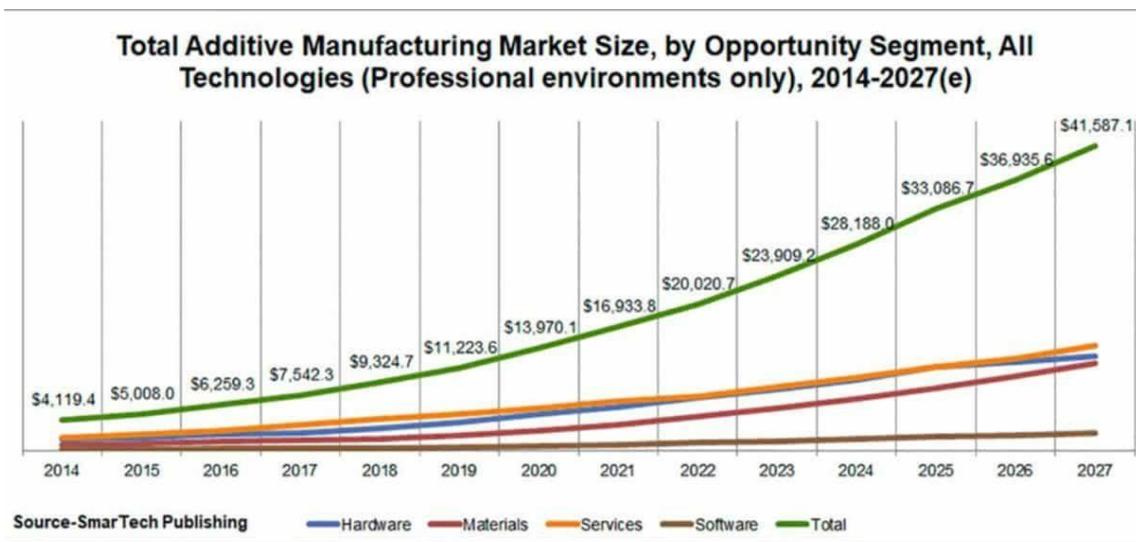


Figura 2: Grafico rappresentante la crescita del mercato dell'additive manufacturing espressa in milioni di dollari. Stima effettuata nel 2018 [4]

Tra le principali realtà industriali nelle quali vengono impiegate queste tecnologie vi sono i settori aerospaziale, automobilistico, edile e sanitario. Sono attualmente in fase di ricerca applicazioni anche nel campo della scienza dei materiali avanzata, come la progettazione di materiali strutturati, materiali reattivi agli stimoli (smart materials) e bioprinting. La rapida diffusione della produzione additiva ha portato allo sviluppo sempre maggiore dei suoi vantaggi, come l'alta precisione, la flessibilità e una vasta gamma di materiali stampabili, compresi metalli, ceramiche, polimeri, idrogel e materiali compositi [1].

Tra questi i materiali polimerici rappresentano la quota maggiore in AM grazie alle loro proprietà intrinseche di leggerezza, resistenza alla corrosione e alle proprietà meccaniche, termiche, elettriche, di resistenza al fuoco e biocompatibili ottenibili delle loro parti stampate [3]. Tra questi sono inclusi termoplastici, termoindurenti, elastomeri, polimeri funzionali, miscele polimeriche e sistemi biologici.

Ci sono sei categorie attualmente applicate ai polimeri (intabellate in figura 3). Queste sono fotopolimerizzazione in vasca, fusione a letto di polvere, estrusione di materiale, material jetting, binder jetting e laminazione di fogli. In base allo stato fisico del materiale prima del processo di stampa, i processi AM possono essere ulteriormente raggruppati in tecnologie a base liquida, a base solida e a base di polvere [1]. Questa tesi sarà concentrata nella revisione ed approfondimento delle tecnologie principali per ognuna di queste tre categorie: la fotopolimerizzazione VAT per la base liquida, la fusione a letto di polvere per la fase polvere e l'estrusione di materiale o Fused Dposition Modeling (FDM) per la fase solida.

AM processes for polymers						
CATEGORY	powder bed fusion	vat photopolymerisation	material extrusion	material jetting	binder jetting	sheet lamination
DENOMINATIONS	SLS - Selective Laser Sintering SHS - Selective Heat Sintering MJF - Multi Jet Fusion	SLA - Stereolithography DLP - Digital Light Processing DLS - Digital Light Synthesis	FDM - Fused Deposition Modeling FFF - Fused Filament Fabrication	PolyJet MJM - Multi-Jet Modeling	3DP - 3D Printing	LOM - Laminated Object Manufacture SFP - Solid Foil Polymerisation
STATE	powder	liquid	solid	liquid	powder	solid
MATERIALS	polyamides, PEEK, polypropylene (PP), polycarbonate (PC), polystyrene (PS), thermoplastic elastomers (TPE)	epoxy or acrylic photopolymers	polylactic acid (PLA), ABS, PC	acrylic photopolymers	polycaprolactone (PCL), polyvinyl alcohol (PVA), PLA	PMMA, PVC
PRINCIPLE	selective fusion and solidification	light reactive photopolymer curing	extrusion of melted material and solidification	jetting of melted material and solidification / UV curing	consolidation through binder	lamination through thermal or chemical bonding

Figura 3: Tabella rappresentativa delle diverse tecniche di AM per i polimeri [1]

2. Modello 3D

Prima di effettuare un qualsivoglia processo di stampa 3D è necessario avere a disposizione un modello digitale dell'oggetto da stampare. Come già annunciato in precedenza, si tratta normalmente di un modello CAD (Computer-Aided Design, che sta ad indicare una progettazione assistita dall'elaboratore) ottenuto con l'ausilio di un programma per la modellizzazione 3D. Utilizzando un secondo software si suddivide la superficie del modello in mesh triangolari, generando quello che viene denominato file STL.

Al progetto vengono aggiunte le strutture di supporto, ovvero parti stampate che non fanno parte dell'oggetto da stampare ma sono necessarie per sorreggere quelle parti dell'oggetto che durante la stampa risulteranno sospese o con una pendenza negativa superiore ad un certo angolo, il quale può variare dai 25° ai 45° a seconda della stampante (esempio in figura 4) [5]. Queste strutture vanno poi rimosse dal pezzo finito e costituiscono uno scarto, inoltre rendono necessarie lavorazioni aggiuntive per la loro rimozione e per la finitura della superficie del pezzo nei punti dove queste erano saldate ad esso. Considerando questi inconvenienti, la quantità di strutture di supporto che andranno generate è un fattore importante nella scelta dell'orientazione del pezzo in fase di stampa.

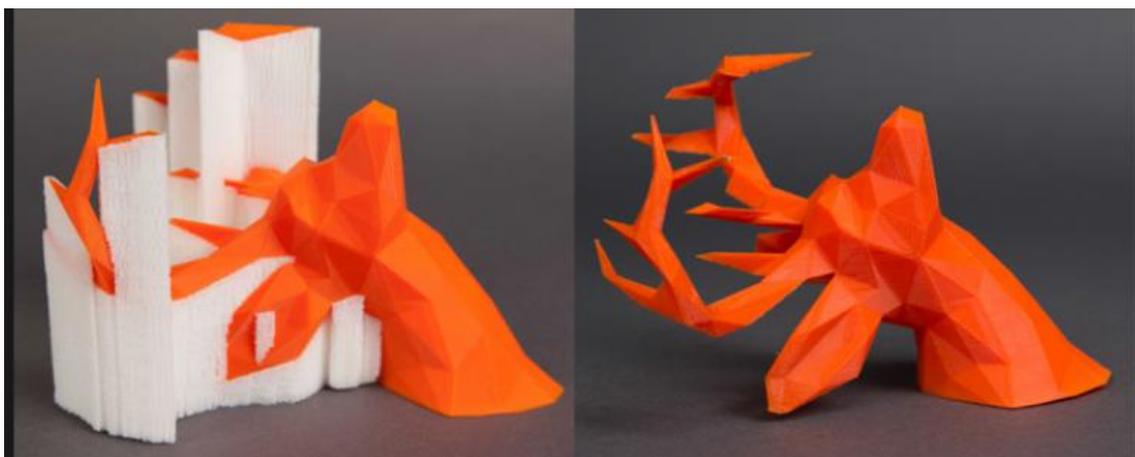


Figura 4: Esempio di strutture di supporto, viene qui rappresentato un oggetto prima e dopo la loro rimozione [5]

Il file STL completo della progettazione necessaria viene quindi inserito nel computer della stampante 3D, il quale provvede alla suddivisione del modello in strati sottili (processo di slicing) come nell'immagine 5 qui di fianco, rappresentano gli strati fisici di materiale che verranno depositati durante lo stampaggio, a seconda dell'orientazione con cui il pezzo verrà costruito.

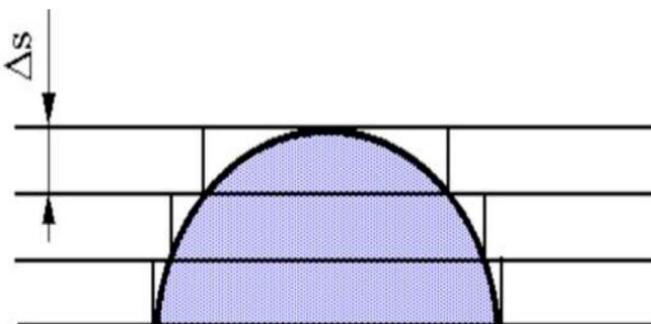


Figura 5: Schema rappresentativo del processo di slicing [6]

3. Fused deposition modelling

Questa tecnica è stata brevettata da Crump nel 1988. Si trattava inizialmente di un macchinario semplice e basilare, ma già in grado di sviluppare geometrie complesse nei pezzi da essa prodotti. [7] Si tratta sostanzialmente di un piccolo estrusore mobile alimentato da un filo di materiale polimerico, a sua volta stoccato in bobine standard. Tale filo viene portato a fusione e depositato in punti precisi su di una piattaforma anch'essa mobile, realizzando strato per strato l'oggetto finale. Uno schema dell'impianto è di seguito rappresentato.

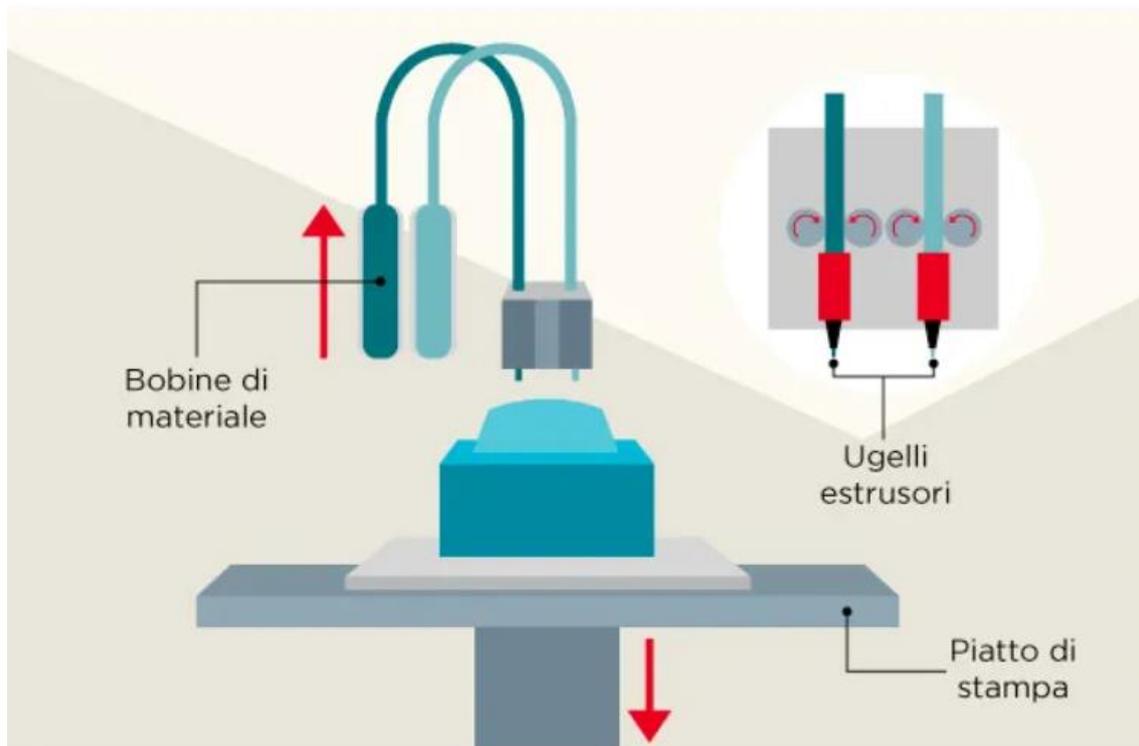


Figura 6: Schema rappresentativo di una macchina FDM [2]

3.1. Processo di stampa

Come si può notare dallo schema in figura 5, i macchinari che effettuano lo stampaggio con sistema FDM possono montare una o più bobine di filo polimerico. Questi fili possono essere dello stesso materiale (magari con caratteristiche estetiche o di carica diverse) oppure possono essere di materiali diversi. È però necessario che si tratti sempre di polimeri termoplastici, cioè polimeri non reticolati in grado di rammollire (fondere) quando la temperatura viene portata al di sopra della loro temperatura di transizione vetrosa (T_g) e poi ritornare rigidi dopo l'estrusione quando la temperatura ritorna al di sotto della T_g . Materiali come le resine epossidiche o la maggior parte degli elastomeri sono definiti invece termoindurenti e necessitano di una reazione di reticolazione per essere prodotti, una volta avvenuta tale reazione non potranno più essere rammolliti e non possono dunque essere utilizzati per un processo di stampa 3D FDM, verranno invece trattati nei capitoli successivi riguardanti le tecniche laser a precursore liquido.

Durante la deposizione, quando una striscia o uno strato successivo del polimero viene depositato, l'interfaccia tra la striscia precedente e quella nuova viene riscaldata al di sopra della T_g e si ammorbidisce a seguito del trasferimento di calore dalla striscia appena estrusa che si trova a una temperatura più elevata. L'adesione tra gli strati si verifica quando la nuova striscia viene depositata rispettivamente accanto e sopra una striscia precedentemente stampata. La fusione dell'interfaccia consente l'adesione intralayer o interlayer tramite un meccanismo di trasferimento del calore tempo-dipendente che coinvolge il flusso viscoso e la diffusione delle catene polimeriche. La fusione è influenzata dalle proprietà reologiche del polimero: la sua viscosità, la tensione superficiale e il comportamento di rilassamento dello stress al momento del deposito [3].

Un'ulteriore qualità importante per un polimero sottoposto a FDM è la pseudoplasticità. Un comportamento maggiormente pseudoplastico permette al polimero di acquisire una viscosità più bassa durante l'estrusione, facilitando il processo. Sempre secondo lo stesso comportamento la viscosità aumenterà nuovamente quando il polimero non sarà più sottoposto a scorrimento, una volta depositato sull'oggetto in costruzione, rendendolo più resistente durante il processo.

I fili di ogni bobina raggiungono una testina differente, la quale contiene un proprio sistema di trazione del filo ed estrusione, un sistema di riscaldamento a resistenze elettriche e un ugello con apertura circolare e diametro nell'ordine solitamente delle centinaia di μm (o decimi di mm). Le testine sono mobili nelle 3 direzioni del piano cartesiano (assi x, y e z) tramite motori passo-passo [7]. La piattaforma sul quale il pezzo viene stampato (piatto) è mobile verso l'alto o verso il basso lungo l'asse z e può essere termoregolata. Per un ulteriore controllo delle condizioni termiche di processo la macchina può azionare un sistema di ventole di raffreddamento.

Prima di iniziare la stampa vera e propria del componente vengono normalmente effettuate delle operazioni preliminari. Vengono raggiunte e mantenute le condizioni climatiche e termiche richieste per il processo, dopo di che la testina (o le testine) viene fatta spurgare del materiale eventualmente ancora presente in essa dallo stampaggio precedente, poiché questo può essere non solo un materiale differente ma anche degradato termicamente durante la permanenza nella testina ancora calda, alla fine del lavoro precedente. Il piatto deve essere livellato alla giusta distanza dalla testa dell'estrusore, per evitare che l'oggetto stampato risulti storto, oppure che la testa vada a toccare il piatto in determinati punti durante la creazione dei primi strati. Vengono accuratamente impostati i parametri di processo (Questi, una volta ottimizzati, vengono normalmente preimpostati un'unica volta prima di produrre una serie di pezzi identici) e viene scelto il file contenente il pezzo da stampare dalla memoria del macchinario.

la stampa può quindi essere avviata. Inizierà col produrre un'unica striscia di polimero sul piatto di estrusione, al fine di ottenere un flusso polimerico il più pulito possibile. La stampa procede con la produzione del tappetino di base e dei sostegni (quando necessari) per poi passare alla produzione del pezzo vero e proprio strato dopo strato, fino al suo completamento. Se i pezzi sono di ridotte dimensioni è possibile stamparne più di uno durante un unico processo. Una volta terminato lo stampaggio il pezzo (o i pezzi) viene rimosso dalla camera di lavoro del macchinario e vi vengono quindi rimossi i sopporti. Dopo di che il pezzo è pronto per le successive lavorazioni (normalmente un'operazione di controllo qualità e o finitura superficiale).

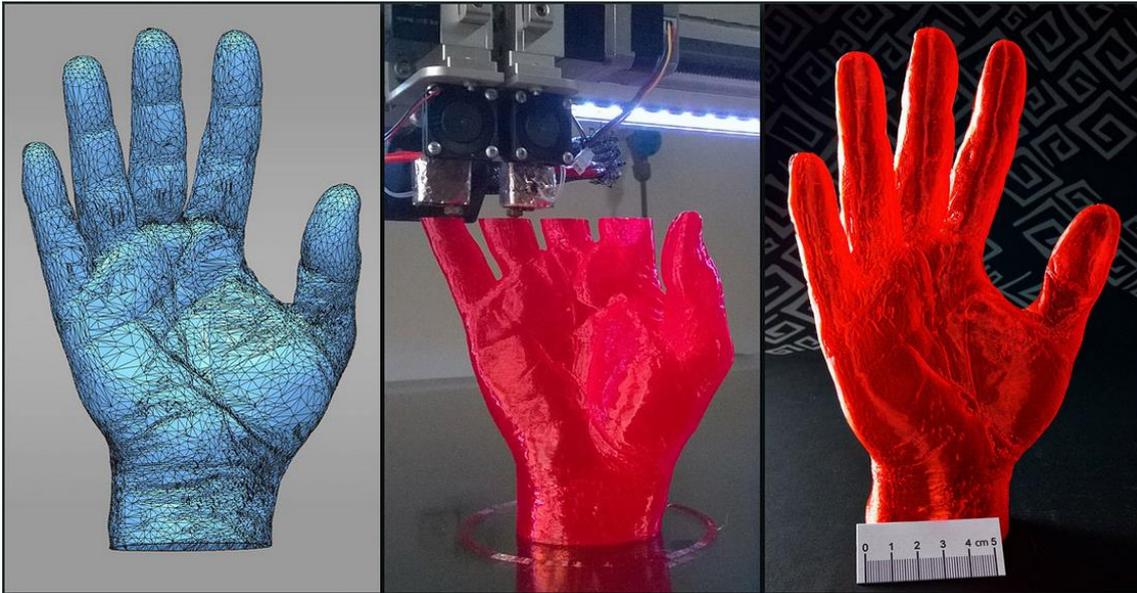


Figura 7: Esempio di un pezzo realizzato tramite FDM. Vengono rappresentate le 3 fasi: modello CAD, pezzo in fase di stampa e pezzo finito [8]

Il processo di stampaggio, nonché il suo risultato, sono determinati da una serie di parametri modificabili dall'operatore. I principali parametri di processo sono di seguito elencati:

- Velocità di estrusione
- Diametro dell'ugello di estrusione
- Forma dell'ugello di estrusione
- Velocità di movimento delle teste
- Temperatura dell'estrusore e del piatto
- Offset del piatto
- Densità di riempimento del pezzo
- Geometria e densità di sostegni e tappetini di supporto, ove necessari
- Utilizzo o meno delle ventole
- Orientamento del pezzo (e quindi dei layer)
- Parametri legati al pattern della testina (indicati in figura 8)

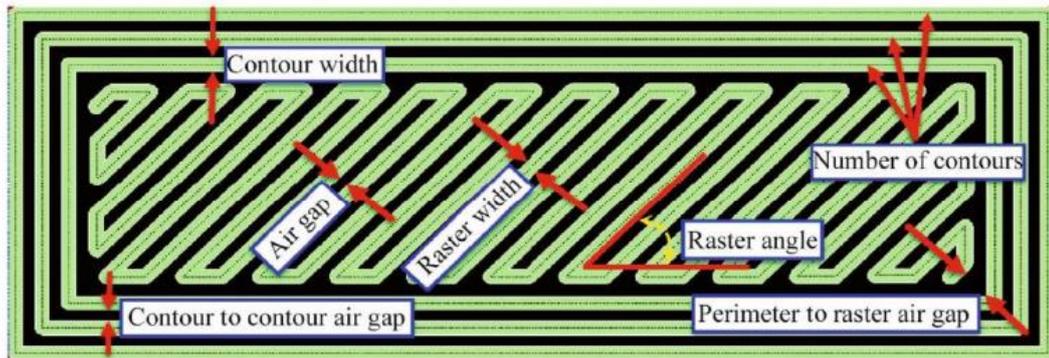


Figura 8: Esempio del pattern della testina, con indicati i principali parametri di processo ad esso legati [9]

Seguirà ora un'elencazione delle problematiche che possono essere riscontrate in un processo di stampa 3D per FDM:

- **Warping:**
 Il materiale depositato subisce un ritiro volumetrico nel passaggio da stato rammollito a stato solido, in base al suo coefficiente di dilatazione termica (alquanto variabile durante la transizione vetrosa) e ad eventuali cristallizzazioni. Potrebbe quindi staccarsi dal supporto e sollevarsi sui bordi, con il rischio di ottenere un pezzo sbagliato e deformato. Un rischio però ancora più grave è che tali parti sollevate arrivino a bloccare o addirittura a rompere le teste (le quali hanno normalmente un costo molto maggiore rispetto a quello del componente). Risulta quindi opportuno prestare attenzione alle zone in cui il ritiro differenziale può maggiormente manifestarsi: grandi superfici parallele al piatto, protuberanze difficili (eventualmente ottenibili con l'aggiunta di più materiale per compensare il ritiro), angoli appuntiti e zone di accoppiamento tra polimeri diversi.
- **Formazioni di vuoti nel pezzo:**
 Queste porosità sono causate dalla deposizione strato per strato con adesione non perfetta, possono essere limitate dall'aumento della pressione e temperatura di estrusione. Un ulteriore accorgimento a riguardo consiste nello stampare con uno spessore del layer minore del diametro dell'ugello di estrusione, ciò consente di ottenere un deposito più denso e resistente (maggior superficie di contatto con il nuovo deposito e quindi migliore impaccamento tra i layer).
- **Necessità di sostegni e tappetini:**
 I tappetini costituiscono la parte delle strutture di supporto aderente alla piattaforma. Sono indispensabili per stampaggi in cui l'orientamento del pezzo lo porta ad avere una base irregolare o troppo sottile. Il tappetino, insieme al resto dei sostegni, impedisce che l'oggetto in formazione collassi sotto il proprio peso. Come già anticipato tali sostegni dovranno essere poi rimossi meccanicamente oppure tramite dissoluzione, se realizzati con un diverso materiale solubile (si tratta di un'alternativa più pratica ed efficiente ma comporta un costo maggiore). Il disegno della struttura di sostegno viene elaborato direttamente dal software durante creazione del file STL, mentre la presenza o meno e le proprietà dei tappetini vanno impostate manualmente. Un ulteriore vantaggio nella presenza del tappetino è che eventuali fenomeni di warping tendono ad avvenire su di esso anziché sull'oggetto.

- **Problemi legati al materiale:**

A seconda del polimero utilizzato si ha una risposta differente nel macchinario a causa delle diverse proprietà meccaniche, fisiche e reologiche. Come ad esempio il rapporto tra comportamento newtoniano e comportamento pseudoplastico, di cui si è discusso in precedenza. Un altro fattore importante da tenere sotto controllo è la resistenza del polimero alla degradazione termica, da cui ne deriva la necessità di un'accurata scelta e controllo della temperatura. Alcuni polimeri come il PLA o le poliammidi possono inoltre presentare criticità legate all'umidità, da cui andranno opportunamente riparati mediante isolamento e / o essiccamento dell'ambiente di stampa e / o di stoccaggio delle bobine.
- **Orientamento dei layer non ottimale:**

Una scorretta orientazione degli strati potrebbe portare a fenomeni di warping, tempi di processo più lunghi, quantità elevata di strutture di sostegno e / o maggiore difficoltà nella loro rimozione, differenti proprietà estetiche o finitura superficiale a seconda delle aree. Inoltre, va tenuto sempre presente che le proprietà meccaniche finali del componente saranno peggiori nella direzione parallela a quella di stampaggio a causa dei difetti nell'adesione tra i vari strati. Quando si producono oggetti che devono garantire una certa resistenza in una determinata direzione, quest'ultimo fattore si dimostra spesso determinante nella scelta del corretto orientamento.
- **Tempi di processo eccessivi:**

Come già enunciato in precedenza questa tecnologia (ed in generale ogni tecnologia di additive manufacturing) presenta tempi di fabbricazione relativamente lunghi rispetto ad altri metodi di produzione più tradizionali, tali per cui in certi casi può risultare non più competitiva nella scelta del processo. Se il pezzo da fabbricare ha un elevato fattore di forma questi sono fortemente vincolati alla direzione di stampaggio.

3.2. Ottimizzazione di performance e qualità

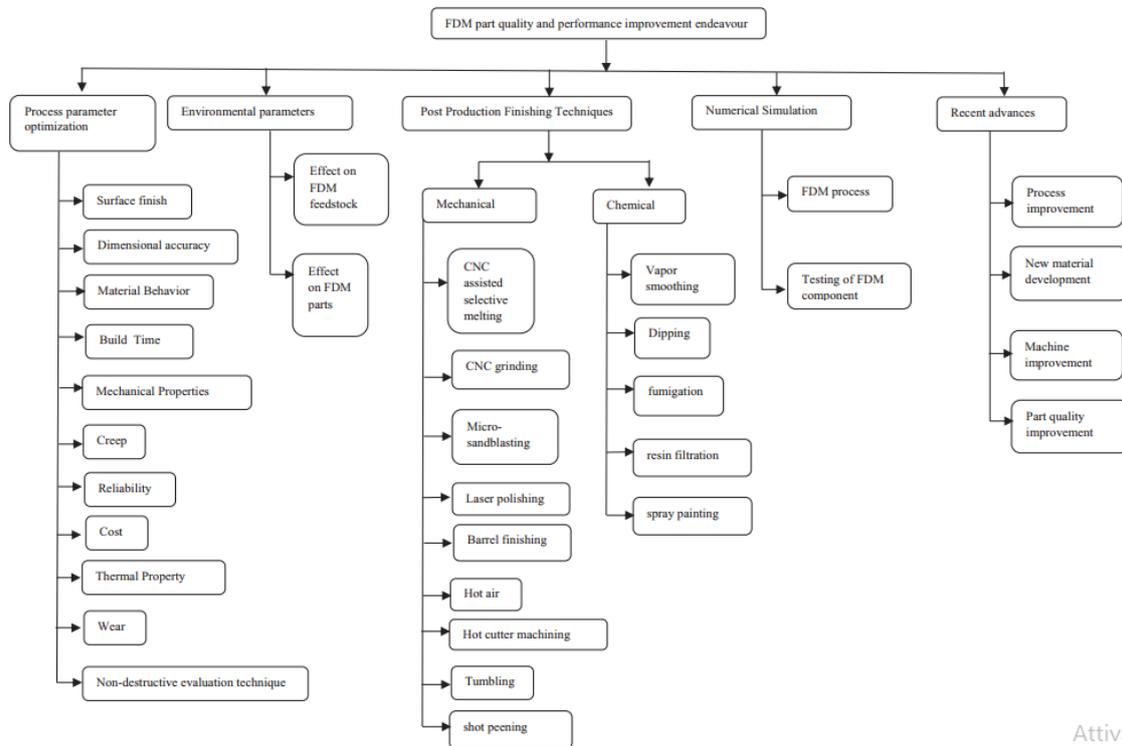


Figura 9: Ricerche e studi per il miglioramento della qualità e delle prestazioni delle performance FDM [7]

La ricerca in questo campo è molto vasta (come si può notare dal diagramma in figura 9) ed è volta ad aumentare la finitura superficiale, l'accuratezza dimensionale e le proprietà meccaniche dei pezzi finali, come la resistenza a trazione, a compressione, la resilienza e la resistenza a flessione ed alla fatica. Trattandosi di materiali polimerici sono di grande importanza anche le proprietà viscoelastiche. Nel contempo si lavora per ridurre il più possibile i tempi di processo (building time) allo scopo di aumentare la produttività e rendere quindi la tecnologia più competitiva nella scelta dei processi produttivi. Con l'aumentare del volume produttivo entrano quindi in gioco anche l'affidabilità e la riproducibilità per pezzi uguali tra loro [7].

Tali caratteristiche dipendono dai parametri di processo elencati in precedenza, di cui è riportato un diagramma in figura 10 che ne rappresenta l'influenza generale sulla qualità finale. Va però specificato che non esiste una configurazione ottimale assoluta poiché la massimizzazione di alcune di queste caratteristiche richiede parametri ottimizzati in senso contrario rispetto ad altre. Ad esempio, una grande riduzione dei tempi di processo porta generalmente ad una minore qualità finale complessiva e viceversa; oppure per pezzi sviluppati maggiormente in una direzione, una stampa effettuata in verticale produce generalmente migliori qualità estetiche e minor utilizzo di sostegni, ma peggiori proprietà meccaniche in tale direzione e tempi di processo maggiori. L'ottimizzazione va quindi sempre effettuata relativamente alle caratteristiche richieste nel pezzo finale e / o nella produzione.

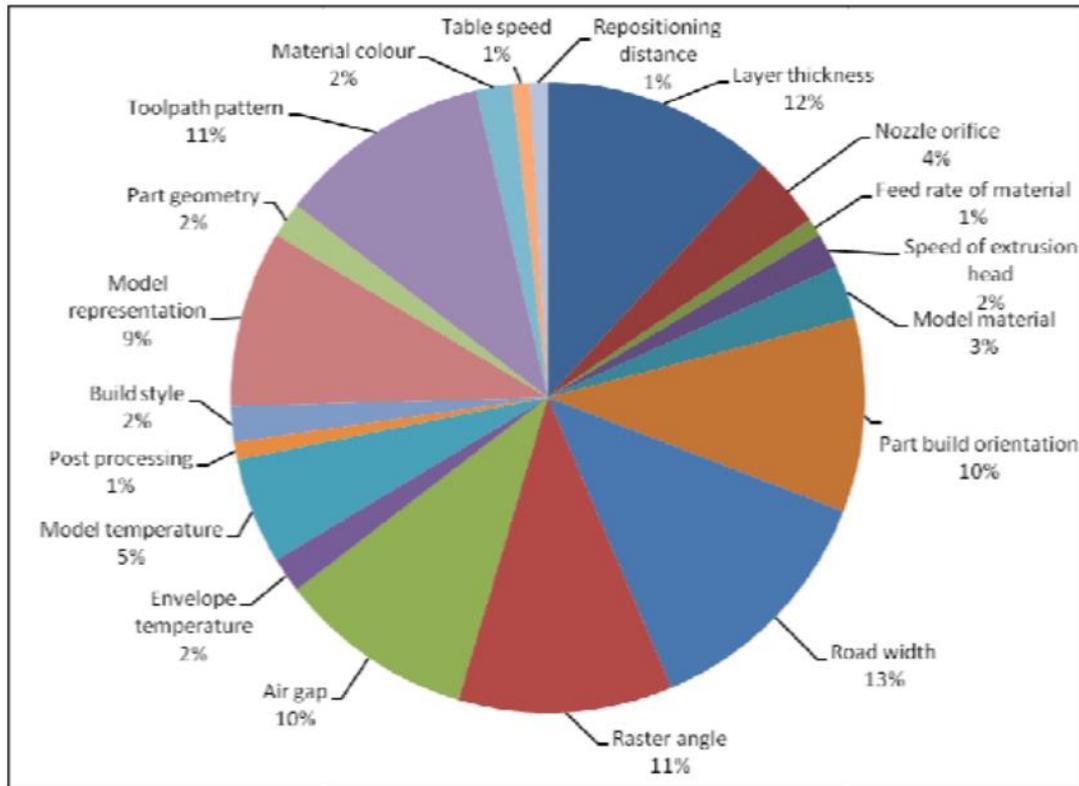


Figura 10: Influenza generale dei parametri di processo sulla qualità finale del pezzo [10]

3.2.1. Finitura superficiale

Questa caratteristica dipende innanzitutto dalla risoluzione del modello CAD, in base alla quale le curve nel modello saranno convertite in linee (e poi successivamente in strati con lo slicing), tale approssimazione viene trasferita poi anche sull'oggetto finale. La finitura superficiale dipende inoltre dal diametro dell'estrusore, dal reticolo di deposizione e dal suo angolo (raster angle), ovvero lo schema con cui i fili di materiale estruso vengono depositati, il quale può anche cambiare e alternare da strato a strato. L'orientazione con cui il pezzo viene costruito porterà ad una rugosità superficiale differente nei diversi lati dell'oggetto e va quindi presa in considerazione. Lo spessore degli strati risulta però il parametro maggiormente incidente nella finitura, la quale aumenta al diminuire dello stesso (schema rappresentativo in figura 11). Va però tenuto da conto che un basso spessore degli strati comporterà tempi di processo e costi maggiori [7].

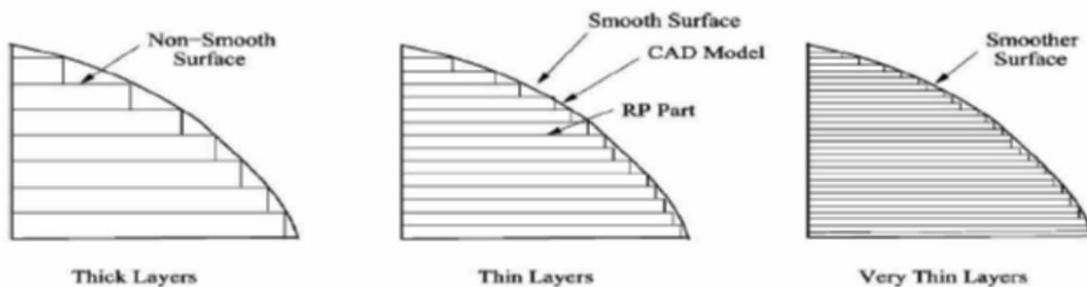


Figure 11: Rappresenazione del cosiddetto "effetto scalino", il quale riduce la finitura superficiale all' aumentare del layer thickness [11]

È stato inoltre osservato e dimostrato che si può riscontrare una minore precisione nella fabbricazione di forme circolari a causa delle limitazioni al movimento della testa dovute al meccanismo a cavalletto, che la sorregge e la sposta nelle 3 direzioni. Sono stati sviluppati dei modelli per determinare l'orientazione ideale per oggetti complessi, prendendo in considerazione la finitura superficiale, il tempo di processo e l'impatto sul costo finale dell'oggetto, oppure esistono modelli empirici per prevedere l'esistenza di imperfezioni sui bordi di un pezzo prima di produrlo con un dato orientamento di costruzione. Un ulteriore accorgimento per avere una migliore finitura superficiale è quello di utilizzare una piccola lunghezza di deposizione per la regione interna del pezzo e una lunga lunghezza di deposizione per la regione esterna [7]. Va in conclusione considerato che tuttavia spesso non è conveniente ottimizzare i parametri in favore della finitura superficiale, quanto piuttosto incrementare altre caratteristiche e prevedere delle operazioni di finitura post-processo.

3.2.2. Accuratezza dimensionale

Anche per questa caratteristica è possibile prendere delle precauzioni preventive a partire dal modello CAD allo scopo di risparmiare tempi e costi di produzione fisica. Una precauzione importante sta appunto nel prevedere la deviazione nelle texture del modello, per identificare la limitazione del processo. Il parametro più importante in questo caso è l'orientazione del pezzo in costruzione, la quale se scorretta può portare a fenomeni di warping con le modalità descritte in precedenza (esempio di questo fenomeno in figura 12). Anche in questo caso sono stati sviluppati dei modelli predittivi, come ad esempio un modello geometrico del filamento sviluppato nel 2014 da Boschetto e Bottini. Il modello consente di prevedere la dimensione della parte a seconda dell'altezza dello strato e dell'angolo di raster. Altri modelli, sviluppati nello stesso anno ed in quelli successivi, hanno dimostrato che anche lo spessore dello strato, la temperatura di estrusione e la velocità di riempimento sono parametri di processo significativi per l'accuratezza dimensionale. Hanno determinato che per una buona precisione dimensionale in una direzione specifica, la dimensione critica deve essere parallela alla direzione di costruzione, con temperatura di estrusione minima e spessore degli strati più elevato (poiché rende tali strati più resistenti al bending) [7].

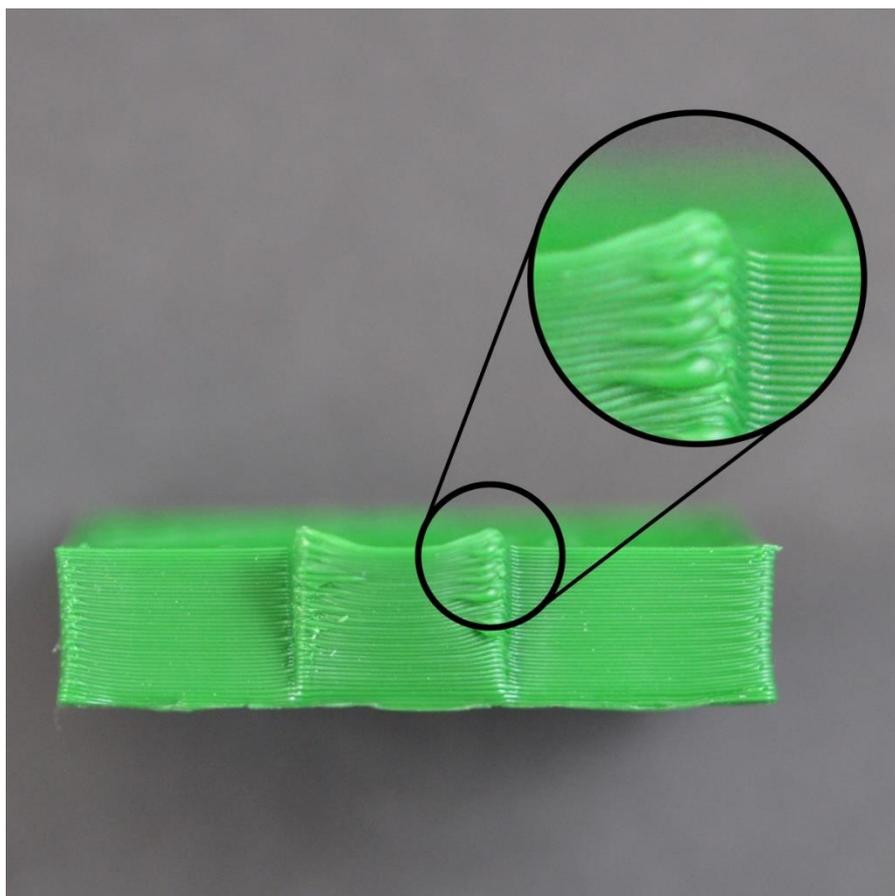


Figura 12: esempio di difetto dimensionale (warping e curling) [12]

Oltre alla predizione sono stati sviluppati dei modelli anche per incrementare l'accuratezza dimensionale nella produzione. Ciò viene fatto bilanciando le superfici delle parti con un apporto supplementare di materiale di una grandezza pari al valore stimato del modello, oppure con dei criteri per l'ottimizzazione dei parametri di processo. L'accuratezza dimensionale dipende anche dalle caratteristiche fisiche (ritiro termico ed eventuale cristallizzazione), reologiche e pseudoplastiche del polimero utilizzato. È stato ad esempio fatto un confronto nel 2017 da Milde et al. della contrazione nelle direzioni X, Y e Z per una parte realizzata in ABS ed un'altra identica realizzata in PLA. Scansionando i componenti, è stato osservato un restringimento maggiore nelle parti in ABS rispetto al PLA, che risulta quindi aver maggiore stabilità dimensionale [7].

Altre ricerche si sono invece indirizzate verso altre strategie come lo sviluppo di un percorso ideale della testina (ideal tool-path), per ridurre le discontinuità e i vuoti ottimizzando le variabili come lo spessore dello strato, l'angolo di raster, la larghezza del filo di materiale depositato e la distanza tra un filo depositato e quello depositato successivamente (anche detto semplicemente air gap), anche se quest'ultima variabile si è dimostrata essere molto poco impattante sull'accuratezza dimensionale del pezzo finale. Altre strategie prevedono il trattamento del letto con soluzioni o nastri speciali. È stato ad esempio dimostrato per delle parti in ABS e PLA che i metodi più efficaci per prevenire le deformazioni sono l'uso di una soluzione a base di PVA (poco costosa e con basso impatto ambientale) oppure l'uso del nastro Kapton (un nastro isolante realizzato in poliimmide) che si è dimostrato particolarmente efficace per le parti in ABS [7].

3.2.3. Tempo di fabbricazione

Quasi tutti i parametri di processo avranno in fine un impatto sul tempo necessario per fabbricare un determinato oggetto. L'ottimizzazione di questo consiste nel ridurlo il più possibile ai fini di aumentare la produttività. L'orientamento del pezzo è determinante quando si ha a che fare con pezzi dal fattore di forma elevato, mentre a parità di orientamento risultano maggiormente impattanti la velocità di estrusione e lo spessore degli strati che dovranno essere massimizzati. Tutta via in questo modo si andranno a penalizzare altre caratteristiche come la finitura superficiale e le proprietà meccaniche. Sono quindi stati sviluppati degli approcci avanzati per tenere in considerazione anche queste caratteristiche e determinare così il tempo migliore pur mantenendo le altre caratteristiche ad un livello sufficiente, il che poi dipenderà dalle esigenze specifiche di ogni componente o linea produttiva [7].

3.2.4. Proprietà meccaniche statiche

Proprietà come la resistenza a trazione o a flessione sono fortemente influenzate dalla presenza di porosità, la quale nei processi FDM si crea molto più facilmente nell'interfaccia tra gli strati, la quale può essere affetta da scarsa adesione. Sono stati sviluppati dei modelli predittivi di queste proprietà in base alla dimensione dei pori e alla loro forma ed è stato dimostrato che si ottengono proprietà meccaniche migliori per un framework di porosità con dimensione ridotta. Anche distorsioni e anisotropia riducono le proprietà meccaniche a causa degli stress residui che introducono [7].

Come già in precedenza specificato le peggiori proprietà meccaniche si ottengono nella direzione perpendicolare agli strati. È stato ad esempio osservato che per pezzi realizzati in ABS per sovrapposizione (air gap negativo), la resistenza alla trazione è stata osservata intorno al 65-72% rispetto al medesimo pezzo ottenuto per stampaggio ad iniezione e può scendere addirittura al 30% per materiali fragili come il PC. Mentre la resistenza alla compressione è stata osservata intorno all'80-90%. In figura 14 è riportato un esempio di confronto tra prove di trazione per provini in PLA. È stato messo a punto un modello analitico per prevedere la resistenza alla trazione delle parti prodotte da FDM in base anche alla variazione dell'angolo di raster. È stato quindi predetto e poi dimostrato sperimentalmente che le maggiori proprietà meccaniche di resistenza a flessione e resilienza si ottengono con uno sfasamento di 45° - 45° , mentre per la resistenza a trazione lo sfasamento $0^\circ/90^\circ$ dà i risultati migliori [7]. In figura 13 viene rappresentato come avviene la frattura per le diverse orientazioni degli strati. Si può evincere inoltre come i materiali con una certa duttilità (in questo caso il PLA) acquistino un comportamento prevalentemente fragile nei pezzi ottenuti per FDM.

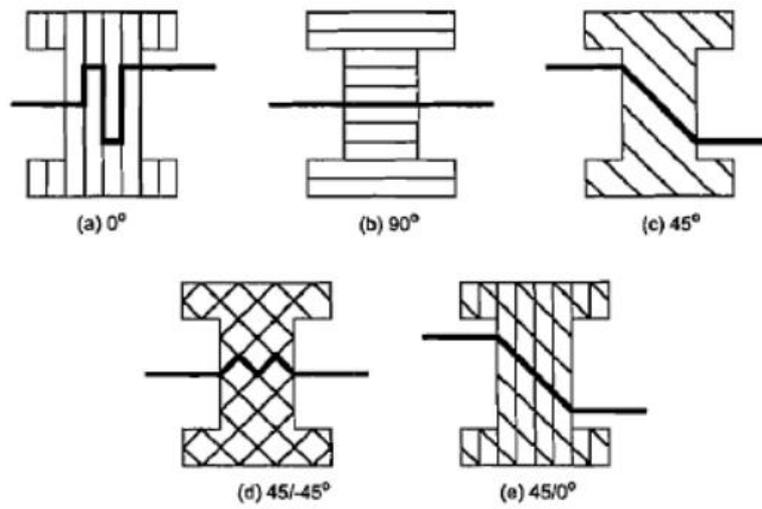


Figura 13: Tipologie di frattura a seconda dell'orientazione dei layer [13]

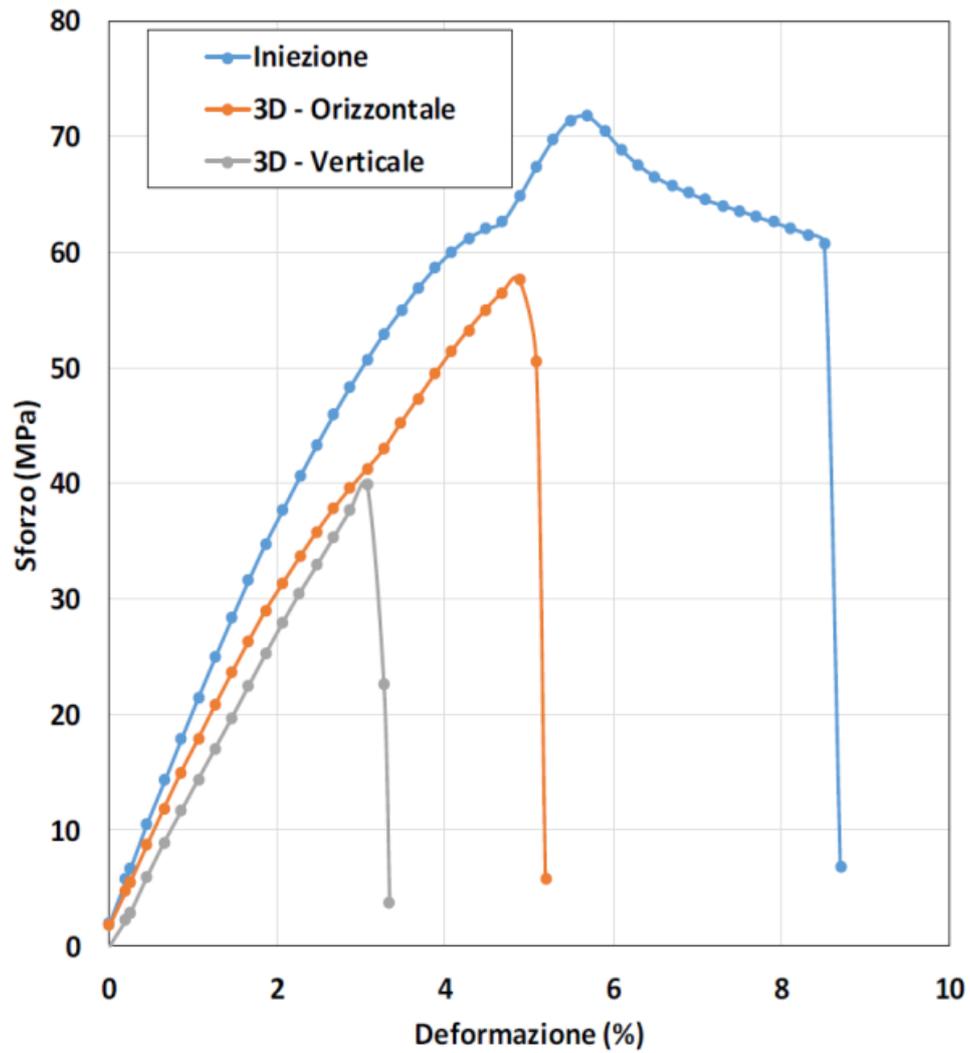


Figura 14: Confronto tra prove di trazione eseguite su di provini di PLA ottenuti per stampaggio ad iniezione e per FDM rispettivamente in orizzontale ed in verticale [14]

Altri studi si sono cimentati sull'impatto dato alle proprietà meccaniche da parametri come lo spessore degli strati e dalla velocità di estrusione. È stato osservato che la resistenza alla trazione migliore si ottiene con la larghezza ridotta del deposito, l'altezza dello strato ridotta, l'orientamento di costruzione zero (resistenza a trazione in direzione parallela agli strati, l'air gap negativo e una temperatura di estrusione più elevata (si può in questo caso notare un esempio di antagonismo, qui tra le caratteristiche richieste per migliori proprietà meccaniche e quelle per una migliore accuratezza dimensionale). È inoltre importante regolare velocità di estrusione e velocità di movimento della testina in modo che lo spessore degli strati sia minore del diametro dell'ugello per ottenere come enunciato in precedenza una minore porosità, questo accorgimento ha molta influenza anche sulla resistenza a fatica. Fili estrusi più sottili già in linea generale consentono comunque di ottenere resistenza a trazione e taglio migliori [7].

Tabella 1: Valori di riferimento per il grafico in figura 14, variazione di E, UTS e allungamento a rottura nei rispettivi casi [14]

	Modulo Elastico [MPa]	Deformazione a rottura [%]	Sforzo a rottura [MPa]
Iniezione	1904.02	8.52	60.74
3D - orizzontale	1518.80	4.89	57.57
3D - verticale	1151.49	3.07	39.89

Per quanto riguarda invece l'incremento delle proprietà sono stati messi a punto numerosi modelli per trovare le corrette impostazioni dei parametri per migliorare la resistenza alla trazione e la rigidità. Sfruttando tali metodi è stato possibile raggiungere resistenze a trazione superiori anche al 90% rispetto alla resistenza a trazione di un medesimo provino ottenuto tramite stampaggio ad iniezione. È stato però osservato che la correlazione tra parametri di processo e proprietà meccaniche non è lineare ed è quindi più difficile da studiare. Risulta sempre comunque fondamentale l'utilizzo di un air gap negativo. Come si nota dalla tabella 1 anche il modulo elastico E viene influenzato dai parametri di processo e presenta anisotropia a seconda dell'orientamento. Esso diminuisce con l'aumento della porosità, è stato quindi dimostrato un suo incremento all'aumentare della dimensione del filamento estruso. Un comportamento opposto si ha per la resistenza a trazione ultima (UTS) e per la resistenza al taglio, da ciò si evince che non sarà possibile massimizzare sia modulo che resistenza in contemporanea ma sarà necessario scegliere un compromesso tra i due in base alle esigenze [7].

Sempre per quanto riguarda le caratteristiche meccaniche, va preso in considerazione anche lo studio dell'affidabilità. La ricerca in merito è vitale poiché questa ha da sempre rappresentato un ostacolo importante per l'ampia accettazione dei componenti fabbricati in AM. Ne è un esempio la ricerca effettuata nel 2017 da Keles et al, i quali hanno studiato la dissomiglianza nella UTS di un campione FDM in ABS con e senza un foro rotondo praticato al centro. È stato inoltre studiato l'impatto dell'orientamento di fabbricazione del provino sull'affidabilità meccanica. Per misurare la distinzione nella resistenza alla trazione è stata eseguita l'analisi di Weibull. Per il campione senza foro, il modulo di Weibull è risultato compreso tra 26 e 69 e per un campione con foro, è compreso tra 30 e 41. Come era prevedibile, l'orientamento XA si traduce nella massima resistenza media alla frattura per un provino con e senza foro [7].

3.2.5. Proprietà meccaniche dinamiche

Lo studio di queste proprietà è in genere più complesso rispetto alle proprietà meccaniche statiche, è tuttavia fondamentale per simulare le condizioni di lavoro reale a cui saranno sottoposti i componenti. I parametri significativi per queste proprietà sono l'air gap, l'altezza dei layer, il numero di contorni e le caratteristiche dello schema di deposizione (raster). Sono stati messi a punto dei modelli per determinare gli storage modulus e loss modulus (denominati anche G' e G'') in funzione dei parametri di processo, ed ottenere così il setting ottimale [7].

Per quanto concerne la resistenza al fenomeno di creep sono stati trovati anche in questo caso degli arrangiamenti ottimali dei parametri di processo. Si è riscontrato che l'altezza dello strato, l'angolo di raster, l'orientamento della parte e il numero di contorni hanno la maggiore influenza sulle prestazioni al creep, mentre la larghezza del deposito e l'air gap hanno influenza minore. Una minore dimensione dell'altezza dello strato può produrre pinholes e cavità nel componente. Uno studio condotto da Salazar-Martin et al. nel 2018 ha dimostrato l'importanza di organizzare i filamenti posizionandoli in una direzione simile a quella lungo cui il componente verrà trazioneato. Nel complesso, utilizzando questo accorgimento di posizione, l'air gap a zero ed un maggior numero di contorni si ottengono migliori proprietà al creep [7].

3.2.6. Costi di processo

Il costo totale di produzione include il costo del materiale principale (feedstock), il costo del materiale utilizzato nei supporti (di solito maggiore se si tratta di supporti solubili) e il tempo di costruzione moltiplicato per il costo dell'energia utilizzata nell'unità di tempo (in questo calcolo è presente in realtà anche il costo del macchinario, che influisce anch'esso sul costo finale seppur in misura minore). Vanno poi presi in considerazione anche i processi post stampaggio, i quali possono dipendere anche fortemente (si pensi ad esempio alla rimozione dei supporti o alla rifinitura superficiale).

Ci sono molti fattori su cui si può lavorare per ridurre i costi del processo di stampa, e non solo della stampa in sé. Sono stati sviluppati svariati modelli a questo scopo, come un modello geometrico del filamento realizzato nel 2014 da Boschetto e Bottini nominato in precedenza riguardo all'analisi dimensionale. Tale modello dipende dall'angolo di raster e dall'altezza dello strato per prevedere la dimensione dell'oggetto che può essere ottenuto, ma suggerisce anche il valore dei parametri di processo per l'ottimizzazione di costi, tempi e qualità del prodotto. Altri modelli si sono invece concentrati maggiormente sull'orientazione di costruzione e si è determinato che i costi minori si ottengono con l'orientazione in direzione dell'asse Z poiché la riduzione della densità di riempimento riduce i costi e la variazione dimensionale [7].

3.2.7. Proprietà termiche

L'importanza nello studio di queste proprietà dipende dall'applicazione a cui saranno destinati i componenti prodotti per FDM. I materiali utilizzati in quanto polimeri presentano già intrinsecamente delle criticità legate alla scarsa resistenza termica dei legami C-C e hanno temperature di impiego più basse rispetto alle altre classi di materiali. È tuttavia opportuno verificare se il processo di stampa 3D produce delle variazioni nelle proprietà termiche dei polimeri utilizzati (queste normalmente già ben note) oppure se e come le proprietà termiche del polimero impattano sul processo di fabbricazione.

Sono stati studiati i fattori che influenzano le qualità di raffreddamento, mesostruttura, resistenza alla flessione e qualità complessiva della forza di legame tra i filamenti. È stato scoperto che la forza del componente è principalmente dovuta all'attaccamento intra-strato, all'attaccamento inter-strato e allo sviluppo del collo tra i filamenti. Inoltre, il tempo necessario per la completa fusione dei filamenti è spesso maggiore di quello che essi impiegano a solidificare completamente e quindi si è riscontrato che in questi casi si verificano solo escrescenze del collo non finite. Cosa che andrà ad influire negativamente sulle proprietà meccaniche [7].

Altri studi si sono concentrati sulle proprietà termiche finali tra cui soprattutto la conducibilità termica. La quale è risultata essere dipendente dallo spessore degli strati, dall'orientazione ma soprattutto dall'air gap. Sono quindi stati sviluppati dei modelli per la sua predizione proprio in funzione dell'air gap utilizzato durante lo stampaggio. È stato inoltre dimostrato che si forma una forte resistenza termica di contatto lungo la direzione di costruzione (perpendicolarmente agli strati), a causa della non perfetta adesione layer – layer. Da ciò si evince che i pezzi ottenuti tramite FDM presentano una marcata anisotropia nella conducibilità termica (normalmente non presente in componenti ottenuti con tecniche più tradizionali come lo stampaggio ad iniezione) della quale va tenuto conto durante il design del pezzo e della sua fabbricazione [7].

3.2.8. Resistenza all'usura

Un altro studio che conviene effettuare sui componenti realizzati tramite FDM per differenziarli da quelli realizzati con tecniche tradizionali è quanto influisce il processo di printing 3D sulle proprietà di resistenza all'usura. Un esempio di ricerca in tal senso sono gli esperimenti condotti da Sood et al. Nel 2012, per comprendere la conseguenza dei parametri di processo sull'usura da scorrimento di un campione. In base a tali esperimenti è stato concluso che un ridotto valore di altezza dello strato combinato con un valore elevato dell'angolo di raster riducono le proprietà resistenza all'usura. Anche la scelta del corretto orientamento della parte gioca un ruolo importante per tale caratteristica [7].

3.2.9. Condizioni ambientali

Oltre ai numerosi parametri di processo che possono essere manualmente impostati nel macchinario, vanno considerate anche le condizioni dell'ambiente di lavoro, sia sul materiale in stoccaggio e sia nella camera di stampaggio stessa. Per quanto riguarda il feedstock, questo viene mantenuto su di un rocchetto che viene fatto svolgere man mano da un motore elettrico. Alcuni materiali possono subire un deterioramento della qualità del filamento FDM a causa di fattori ambientali come l'umidità e la temperatura (ad esempio il PLA è igroscopico), il che si traduce nella qualità del prodotto finale o talvolta può addirittura ostruire e bloccare l'ugello stesso della testina [7]. Per questo motivo i macchinari possono essere dotati di una camera chiusa dove la bobina viene mantenuta in condizioni ambientali controllate (esempi di stampanti con e senza camera chiusa in figura 15) che garantisce anche una migliore distribuzione termica [3].

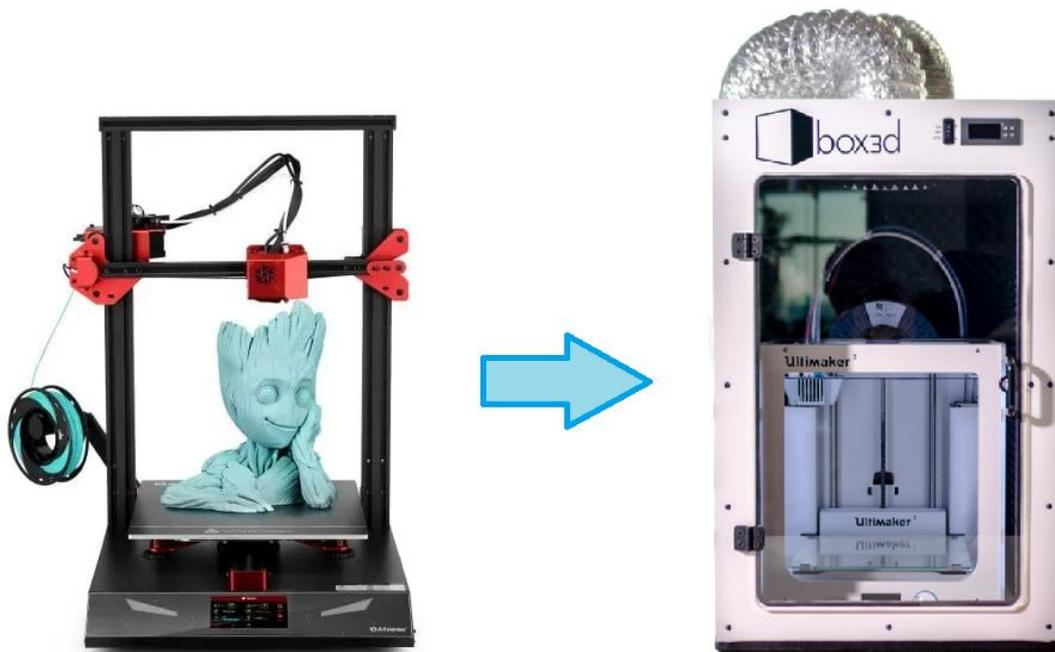


Figura 15: Immagine di una stampante 3D FDM priva di sistemi di controllo ambientale ed un'altra con camera stagna ed ambiente controllato [15][16]

Per quanto concerne invece l'influenza diretta nel processo di FDM (ovvero nella camera di lavoro) è stato fatto un confronto con l'influenza nelle tecniche tradizionali. È stato quindi verificato che l'aumento della temperatura e l'assorbimento d'acqua hanno un effetto maggiore sulle parti FDM rispetto alle parti stampate a iniezione a causa delle cavità d'aria che si formano all'interno delle parti. Pertanto, sono necessari ulteriori studi allo scopo di ridurre al minimo queste porosità mediante un controllo preciso della deposizione dei raster, con le modalità descritte in precedenza. Alcune utili aggiunte al processo sono l'implementazione di un sistema di feedback, utilizzando dei sensori per verificare la presenza di cavità d'aria in formazione, ed il miglioramento delle proprietà di tenuta delle camere di lavoro FDM [7].

3.3. Materiali processati nella FDM



Figura 16: Esempi di fili polimerici per FDM attualmente in commercio [17]

I polimeri utilizzati nella stampa 3D FDM sono come descritto in precedenza polimeri termoplastici. Essi vengono estrusi in fili dal diametro variabile (generalmente compreso tra 1,5 e 3 mm) e avvolti su rocchetti di dimensioni standard come quelli riportati in figura 16 (sono riportati gli esempi con diametro 2,85 mm e 1,75 mm). Le bobine così ottenute vengono poi montate su un apposito supporto della macchina e srotolati di una lunghezza sufficiente ad inserirne un capo nella testina del macchinario. Il filo verrà quindi richiamato man mano e traziionato da dei rulli, rammollito dal calore prodotto dalle resistenze ad una viscosità sufficientemente bassa per l'estrusione e quindi pressato fuori dall'ugello.

Una delle considerazioni più importanti sui materiali per FDM deriva dal fatto che il tratto di filamento solido compreso tra i rulli ed il materiale rammollito agisce come un pistone sotto compressione durante il processo di estrusione. Il filamento deve pertanto avere una resistenza ed una rigidità sufficiente per prevenire il buckling in questa sezione [3]. La sollecitazione critica per l'instabilità σ_c (Pa), può essere calcolata utilizzando la formula di Eulero per colonne lunghe e sottili [3]:

$$\sigma_c = \frac{\pi^2 E d^2}{16 L^2}$$

Equazione 1: Formula di Eulero per il calcolo del buckling [3]

- E = modulo elastico del materiale (Pa)
- d = diametro del filo (m)
- L = lunghezza tra rulli e materiale rammollito (m)

Il diametro del foro della testina è normalmente maggiore rispetto a quello del filamento, ciò significa che le pareti interne spesso non possono fornire supporto contro al buckling. È stato quindi suggerito un fattore di correzione per l'equazione qui sopra, aumentando il carico critico pratico al 110% del valore σ_c calcolato. I filamenti devono comunque essere anche abbastanza flessibili da consentire il loro despooling durante la stampa. Pertanto, è stato suggerito che essi abbiano una deformazione allo snervamento minima del 5% [3].

Altre proprietà della materia prima possono essere richieste a seconda delle esigenze sulle caratteristiche finali. Ad esempio, i polimeri amorfi sono in genere più indicati rispetto ai cristallini quando si vuole ottenere una migliore accuratezza dimensionale per il loro minor ritiro volumetrico, mentre i cristallini presentano generalmente migliori proprietà meccaniche. I requisiti tipici dei polimeri per FDM sono riassunti nella figura 17. A differenza delle tecniche AM a base di resina e polvere (che verranno trattate nei capitoli successivi), una gamma molto ampia di polimeri può essere teoricamente utilizzata per stampare oggetti tramite FDM. Tuttavia, l'utilizzo delle bobine di filo come prodotto intermedio e le caratteristiche da esso richieste pongono una limitazione all'utilizzo di numerosi polimeri [3].

Si sta cercando di superare questa limitazione con sistemi FDM modificati per consentire l'uso di pellet polimerici sia morbidi che duri al posto dei filamenti. Si utilizzano strumenti di deposizione di materiale a base di estrusione a vite simili a quelli utilizzati nello stampaggio a iniezione, con i quali è quindi possibile lavorare una gamma più diversificata di polimeri termoplastici. Poiché il fissaggio di componenti pesanti alla testina di stampa produce problemi di velocità e precisione, il sistema FDM modificato può essere migliorato utilizzando un sistema a vite autonomo separato che fornisce il polimero già liquefatto alla testina attraverso un tubo flessibile riscaldato [3].

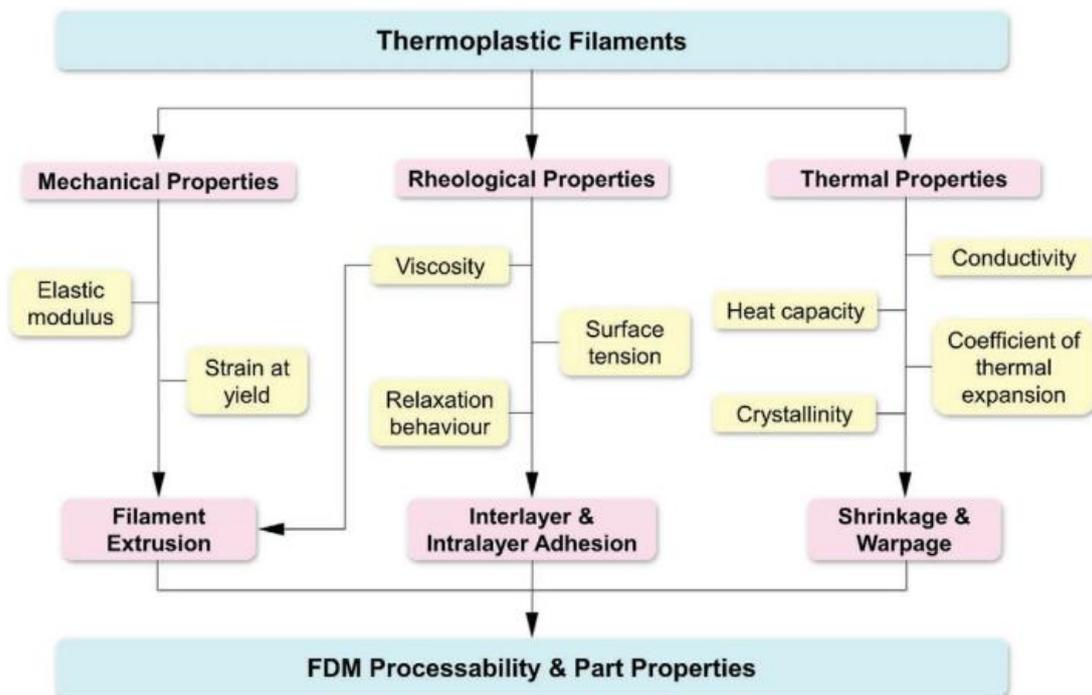


Figura 17: Requisiti normalmente richiesti per i filamenti termoplastici utilizzati in FDM [3]

3.3.1. Polimeri puri

Seguirà ora una sezione dedicata al trattamento delle diverse tipologie di polimeri attualmente utilizzate con la tecnologia FDM, partendo dai polimeri nello stato puro per poi trattare i compositi a matrice polimerica. Tra i polimeri allo stato puro i più utilizzati sono l'ABS (acrilonitrile – butadiene – stirene), il PLA (poliacido lattico), l'ASA (acrilonitrile – stirene – acrilato) e più recentemente altri come PC (policarbonato), PEI (polietereimmide) ed alcuni termoplastici semicristallini come PET (polietilentereftalato), PEEK (polietere-eterochetone) e le PA6 e PA12 (poliammide 6 e 12) [3]. Un quadro più completo è fornito dal diagramma a piramide in figura 18.

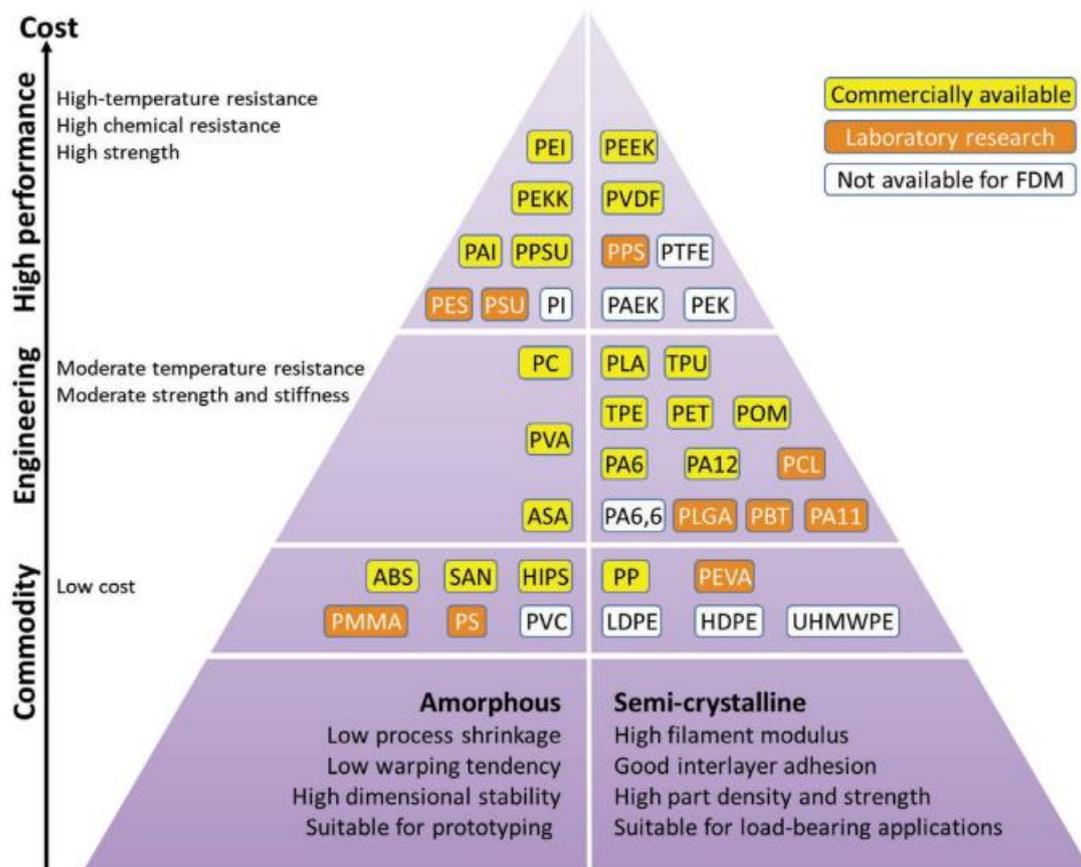


Figura 18: Polimeri attualmente disponibili, in fase di ricerca o non disponibili per FDM, divisi in base a prezzo e cristallinità [3]

L'ABS è uno dei polimeri più utilizzati per FDM grazie alla sua durata, resistenza alla temperatura e disponibilità in differenti formati e colori di filamento. È un terpolimero amorfo costituito da fasi di polibutadiene e copolimero stirene-acrilonitrile. La fase polibutadiene conferisce tenacità e resilienza, mentre la fase stirene-acrilonitrile ne aumenta il modulo e la resistenza a trazione senza l'introduzione di stress residui che ne compromettano l'accuratezza dimensionale. L'ASA può essere usato in alternativa all'ABS, essendo simile ad esso tranne per il fatto che viene utilizzata la gomma acrilica al posto del polibutadiene. Rispetto all'ABS è più resistente agli agenti atmosferici ed è quindi più indicato per applicazioni all'esterno [3].

Il PLA è un altro materiale molto comune in FDM. È un termoplastico semicristallino compostabile derivato da risorse rinnovabili (dalla polimerizzazione dell'acido lattico) ed è più facile da lavorare rispetto all'ABS grazie al suo coefficiente di espansione termica inferiore e alla temperatura di stampa più bassa (la sua Tg è minore di quella dell'ABS). Inoltre, i campioni stampati in PLA mostrano una maggiore resistenza alla trazione e una migliore finitura superficiale rispetto ai campioni in ABS. Tutto ciò conferisce al PLA una maggiore affidabilità, sicurezza e facilità di utilizzo e pertanto viene spesso impiegato dai privati, con stampanti FDM a basso costo. Tuttavia, questo polimero presenta anche dei limiti come l'igroscopicità (va mantenuto in ambiente secco) e la sua scarsa resistenza al calore e nonché bassa temperatura di deflessione termica (HDT a ≈ 50 °C). Questo problema può essere alleviato con lo sviluppo di PLA ad alta temperatura (HTPLA) che ha processabilità simile ma viene trattato termicamente dopo la stampa. Questo produce un aumento della cristallinità e quindi una migliore resistenza alla temperatura (HDT > 120 °C) rispetto a quelle del PLA e persino dell'ABS [3]. L'immagine 19 sottostante raffigura l'esempio di un oggetto complesso stampato con diversi termoplastici.

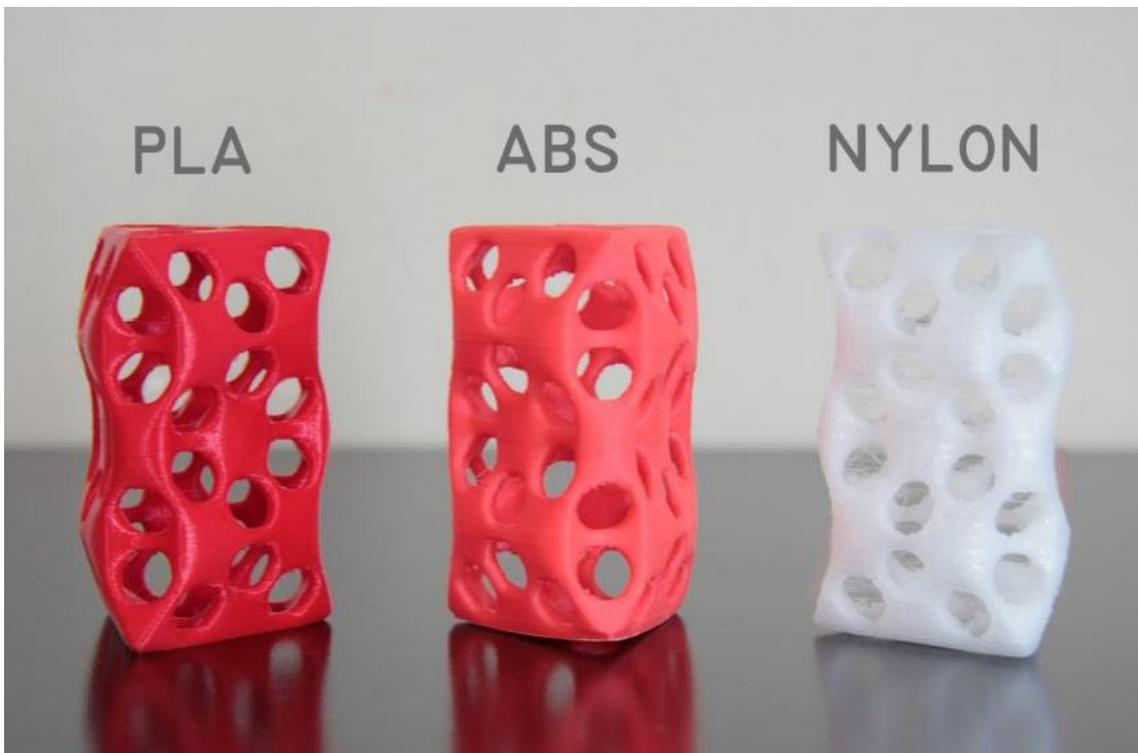


Figura 19: Immagine di un oggetto realizzato rispettivamente in PLA, ABS e PA6 [18]

Un discorso a parte meritano i materiali utilizzati per le strutture di supporto, i quali sono importanti quanto i materiali di costruzione. Per i sistemi dotati di una sola testina di stampa le strutture di supporto devono essere dello stesso materiale del pezzo finale e vanno in seguito rimosse meccanicamente, creando inevitabilmente difetti superficiali. Su sistemi con più di una testina è invece possibile l'uso di un secondo materiale per la fabbricazione dei sostegni. Strutture di supporto di materiale diverso, ad esempio materiali solubili come enunciato in precedenza, sono desiderabili in quanto possono essere rimosse senza sforzo e senza produzione di difetti. Le strutture di supporto dissolvibili consentono anche disegni geometrici più sofisticati che altrimenti sarebbero impossibili con supporti standard, a causa della necessità di rimuoverli. Per PLA ed ABS si usa comunemente il polivinilalcol (PVA) come materiale di supporto solubile, grazie alla sua solubilità in acqua. Un' alternativa più economica al PVA è l'HIPS (polistirene ad alto impatto) che però si dissolve in d-limonene [3].

A causa dei problemi di scarsa accuratezza dimensionale discussi in precedenza è stata studiata e commercializzata solo una piccola percentuale di polimeri semicristallini (come ad es. PET, PA12 e PP). Tuttavia, la presenza di una fase cristallina produce migliori proprietà meccaniche e temperature di servizio più elevate rispetto ai polimeri amorfi, poiché agisce da fase rigida rinforzante anche a temperature superiori alla Tg. Per questo motivo i semicristallini vengono utilizzati in numerosissime applicazioni e sono quindi indispensabili per far evolvere l'FDM dalla prototipazione rapida a un processo di produzione industriale per la fabbricazione diretta di componenti portanti per uso finale [3].

Nella ricerca in merito i polimeri ad alte prestazioni, la PEI ed il PEEK si sono dimostrati molto interessanti. I campioni realizzati in PEI e PEEK possono raggiungere resistenze alla trazione di 79-90 e 83-98 MPa, rispettivamente. Molto maggiori rispetto ai valori di resistenza dei campioni in ABS, PLA e PC, compresi tra 20 e 60 MPa. Questa differenza di prestazione è dovuta anche alle alte temperature di fusione di PEI e PEEK che richiedono temperature di estrusione superiori a 360 °C. Questo comporta una diminuzione della porosità nelle parti stampate, contemporaneamente anche ad un aumento della cristallinità (380–480 °C). Tuttavia, va tenuto presente che temperature eccessive degli ugelli possono portare alla degradazione del polimero, il che produce inevitabilmente un'inversione di marcia nelle prestazioni meccaniche, portando ad un peggioramento anziché un aumento [3].

Il requisito di alte temperature per l'estrusione di polimeri ad alte prestazioni rende questi più difficili da lavorare a causa delle grandi differenze di temperatura tra il polimero appena depositato e gli strati stampati in precedenza. Per ridurre grandi gradienti termici, vengono utilizzati sistemi dotati di piastre di stampa e camere di stampa riscaldate. La ricerca ha inoltre dimostrato che all'aumentare della temperatura della camera di stampa da 25 a 200 °C si registra un aumento della cristallinità e quindi delle prestazioni meccaniche dei campioni in PEEK stampati. Tali proprietà meccaniche possono essere ulteriormente migliorate mediante post-trattamenti termici (ad esempio raffreddamento in forno o ricottura) [3].

3.3.2. Blend polimerici

Oltre ai polimeri ad alte prestazioni, un'altra importante classe di materiali con applicazioni di interesse nella tecnologia FDM sono i blend polimerici. Si tratta di una miscela di due polimeri che permette di mettere assieme proprietà apparentemente inconciliabili tra loro, come ad esempio alti moduli elastici e buona resistenza all'impatto, oppure facilità di fabbricazione e alta temperatura di esercizio [19]. Questi materiali si possono presentare sotto forma di sistema monofasico (miscibilità totale) oppure bifasico (miscibilità parziale o nulla), la miscibilità può dipendere dalle condizioni termodinamiche secondo la formula:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}$$

Equazione 2: Formula generale per il calcolo dell'energia libera di Gibbs [19]

- ΔG_{mix} = energia libera di miscelamento
- ΔH_{mix} = entalpia di miscelamento
- ΔS_{mix} = entropia di miscelamento
- T = temperatura

Affinché la miscelazione avvenga in maniera spontanea è necessario trovarsi la condizione $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ la quale non si verifica per la maggior parte dei polimeri perché il ΔS è piccolo (essendo composti da macromolecole) e il ΔH è positivo a meno che non vi siano interazioni specifiche tra i polimeri, nel qual caso il ΔH diventa negativo e si ha miscibilità totale. Nella formula soprastante influiscono anche altri fattori come la presenza o meno di fasi cristalline in uno o in entrambi i polimeri o l'utilizzo di sistemi di compatibilizzazione (si parla in quest'ultimo caso di leghe polimeriche). I sistemi bifasici possono avere diverse morfologie (come indicato nella figura 20) le quali hanno un'importante influenza sulle proprietà finali. Quando le due fasi hanno scarsa adesione tra loro si ricorre all'utilizzo di compatibilizzanti per aumentarla. Con i blend polimerici si possono ottenere anche proprietà uniche (diverse da quelle dei polimeri di partenza), come T_g o moduli G' e G'' intermedi, date non più da i polimeri stessi ma dalla loro interfaccia [19].

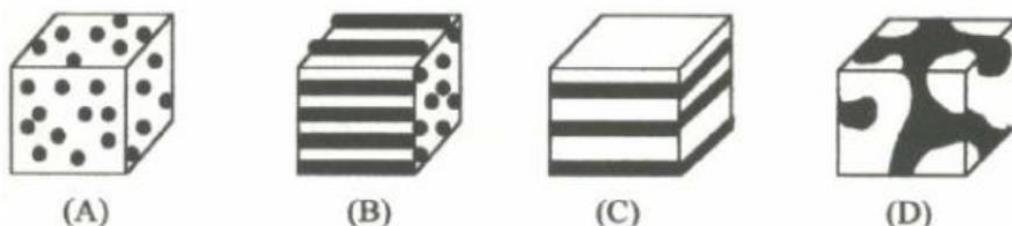


Figura 20: Esempi di blend polimerici immiscibili con morfologia a particelle sferiche (A), a fibrille allungate (B), a lamelle (C) o morfologia co-continua (D) [19]

Quando utilizzati in FDM i blend polimerici possono colmare la lacuna tra polimeri amorfi e polimeri semicristallini, mettendo quindi assieme la processabilità e accuratezza dimensionale migliore per i primi, con le elevate proprietà meccaniche dei secondi. È anche possibile ottenere importanti proprietà funzionali come memoria di forma o bioattività. I blend più comunemente utilizzati nei processi di FDM sono PC/ABS e PC/PEI (originariamente concepiti per lo stampaggio ad iniezione) [3].

Il blend PC/ABS è un esempio di miscela a morfologia co-continua, ovvero in cui i due sistemi polimerici costituiscono due fasi continue interpenetrate tra loro. Dimostra elevata tenacità, resistenza meccanica e termica. Il blend PC/PEI è invece un materiale polimerico ad alte prestazioni con funzionalità di elevato ritardo alla fiamma, per questo motivo viene spesso utilizzato in applicazioni automobilistiche, aeronautiche e aerospaziali. La presenza di PC nel blend conferisce al flusso viscoso della miscela un comportamento migliore rispetto al PEI puro, tale per cui attualmente questo polimero viene molto più utilizzato come blend PC/PEI piuttosto che in forma pura.

L'uso di filamenti per FDM costituiti da blend polimerici è tuttavia limitato dalla miscibilità e dalla necessità di avere le caratteristiche termiche e reologiche necessarie al processo. Inoltre, l'ottimizzazione dei parametri di processo per ottenere le caratteristiche finali trattate in precedenza è più complessa per questa classe di materiali. Risulta molto importante anche il processo per ottenere la bobina di filamento. Nonostante queste difficoltà molte limitazioni sono state superate, anche grazie alla ricerca legata all'estrusione a vite che incontra con questi materiali problematiche simili. I blend polimerici sono quindi ad oggi molto utilizzati per svariate applicazioni, le loro caratteristiche sono elencate nella tabella 2 [3].

Polymer	Modulus [MPa]	Ultimate strength [MPa]	Strain at break [%]
ABS	2400	28	8
PC	1944	57	4.8
PLA	3039	48	2.5
HTPLA	5650	67.4	2
PA12	1282	46	30
PA6	2232	67.6	38
TPU	15.3	16.8	552
PEI (Ultem 1010)	3000	80	4
PEEK	4000	90	30
PMMA	370 ^C	–	–
Ethylene-vinyl acetate	–	8.83	522
PC/PEI (Ultem 9085)	2510	69	5.4
ABS/PC	1900	41	6
ABS/SAN	1750	40	6
ABS/TPE	1580	24	3.4
ABS/SEBS ^{a)}	–	18.0–26.2	3.6–47.6
ABS/UHMWPE/SEBS	–	14.7–23.1	5.7–8.4
ABS/PMMA	580	44.1	13.5
ABS/PMMA/MBS ^{b)}	573	43.9	17.4
PCL/PHBV ^{c)}	–	15.93 ^C	–

Table 2: Polimeri e blend polimerici con essi realizzati e loro caratteristiche meccaniche. I nomi indicati sono i seguenti: a) Stirene-etilene-butilene-stirene; b) Metacrilato-butadiene-stirene; c) Poli(3-idrossibutirrato-co-3-idrossivalerato). I valori sono stati determinati in prove di trazione, ad eccezione di quelli con la lettera C che sono stati determinati in compressione. [3]

3.3.3. Compositi a matrice polimerica

Nei filamenti polimerici termoplastici per FDM è anche possibile incorporare filler e rinforzanti di diversa morfologia, in modo da produrre oggetti composti da materiali compositi. La fase dispersa può portare ad un aumento di prestazioni meccaniche o termiche, può introdurre nuove proprietà funzionali come conduzione elettrica, ritardo alla fiamma, resistenza agli UV o bioattività, oppure può semplicemente fungere da riempitivo economico per diminuire il costo finale. È tuttavia necessario raggiungere sia una distribuzione che dispersione omogenea del filler nella matrice, evitando di introdurre porosità ed assicurando un'estrusione continua dei filamenti. Questo compito è affidato al compounding / estrusione dei filamenti, mentre la stampa FDM deve tenere conto delle proprietà meccaniche, reologiche e termiche del composito ottenuto, le quali saranno differenti da quelle del polimero puro ed influiranno sulla sua stampabilità [3].

Oltre alla dispersione e distribuzione, altri parametri fondamentali della carica sono la morfologia (di cui le più comuni sono indicate in figura 21), la dimensione e soprattutto la quantità in percentuale di volume rispetto alla matrice. È importante effettuare un accurato bilanciamento tra un caricamento del filler sufficientemente consistente da garantire adeguati miglioramenti delle proprietà ed un caricamento sufficientemente basso da evitare l'infragilimento del filamento e /o l'ostruzione dell'ugello. Un vantaggio esclusivo della tecnologia FDM è che la sua natura di estrusione promuove l'orientamento di un rinforzante con morfologia allungata (fibre oppure whiskers) [3].

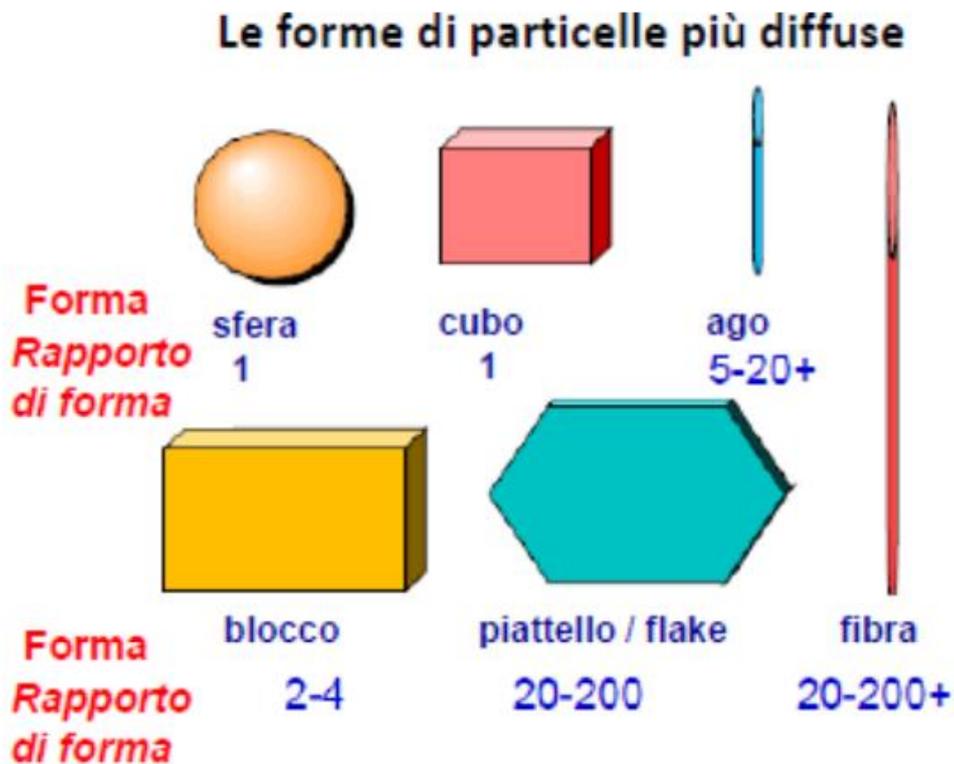


Figura 21: Morfologie più diffuse nelle cariche utilizzate per compositi a matrice polimerica [19]

La carica più comune è quella sotto forma di particelle. Queste possono essere sotto forma di sferoidi, placchette (flakes), oppure altre forme più o meno irregolari. Conferiscono proprietà (o modificano quelle già presenti) in maniera isotropa poiché non possono presentare un particolare orientamento in una direzione. Normalmente si tratta di particelle di vetro e minerali comunemente utilizzati nei compositi polimerici convenzionali, possono essere utilizzati per i filamenti compositi per FDM come soluzione per la riduzione dei costi e / o per il miglioramento delle proprietà meccaniche. Riempitivi di natura ceramica aumentano la rigidità (per via del loro modulo elastico molto più elevato rispetto a quello dei polimeri) e la resistenza all'usura. È stato inoltre dimostrato che a carichi elevati ($\approx 40\%$ in peso) i riempitivi ceramici possono conferire proprietà dielettriche alle parti stampate, suggerendo la fattibilità dell'uso di FDM per la produzione di dispositivi elettromagnetici [3].

I riempitivi di natura metallica non vengono normalmente utilizzati per aumentare le proprietà meccaniche a causa della loro densità elevata. Sono invece utili per impartire proprietà funzionali come la conduttività elettrica. Secondo alcuni studi, a seconda del tipo di riempitivi e dei loro carichi, la conduttività elettrica dei filamenti compositi di polimeri rinforzati con metalli potrebbe essere aumentata fino a 23 volte quella del polimero puro. Un'altra area attiva di ricerca è lo sviluppo di filamenti compositi biocompatibili, principalmente basati su PLA e PCL che presentano elevata sicurezza nelle applicazioni umane. L'aggiunta di BAG e fosfati di calcio sintetici come HA e TCP permette di fabbricare dei filamenti compositi polimerici bioattivi [3].

Ultimamente si sono affermati in questo campo anche i filler con dimensioni nanometriche (nanofiller). Sono di grande interesse nella FDM per i loro bassi carichi richiesti e una bassa tendenza all'ostruzione degli ugelli quando ben dispersi. Inoltre le nanocariche riducono, anche notevolmente, il ritiro e la deformazione delle parti stampate poiché riducono il coefficiente di espansione termica della matrice. I nanofiller più popolari sono a base di carbonio, come CNF (carbon nanofibers), nerofumo, CNT (carbon nanotubes) e grafene. Sono utilizzati per applicazioni funzionali che richiedono resistenza meccanica e conduttività termica e / o elettrica. L'elevato modulo di trazione e la resistenza dei nanofiller di carbonio possono inoltre servire ad aumentare la resistenza al buckling durante il processo di stampa a di filamenti troppo flessibili. Alcuni di questi compositi, grazie alle loro proprietà piezoresistive, trovano applicazione nella fabbricazione di sensori di deformazione flessibili utilizzabili nell'elettronica indossabile e nella robotica morbida [3].

I nanofiller sono tuttavia inclini all'agglomerazione a causa del loro elevato rapporto superficie-area-volume e quindi è spesso difficile ottenere una dispersione omogenea del riempitivo nanometrico durante la fabbricazione continua di filamenti compositi. Gli aggregati sono particolarmente pericolosi in FDM poiché possono ostruire l'ugello, ciò ne limita ulteriormente le quantità che può essere incorporata in un dato volume di matrice polimerica. Una soluzione a questo problema è quella di aumentare il più possibile la compatibilità tra nanocariche e matrice polimerica, ciò si ottiene tipicamente con modifiche superficiali (ad esempio l'aggiunta di gruppi funzionali), aggiunta di agenti compatibilizzanti o modifiche alla matrice. Migliorando la compatibilità vengono anche incrementati gli effetti delle nanocariche sulle proprietà del composito finale [3].

Un discorso a parte meritano invece i compositi contenenti una carica sotto forma di fibre. In questo caso il fattore di forma può essere superiore di ordini di grandezza rispetto a quello delle particelle, L'orientamento acquista quindi un'importanza notevole e può portare ad anisotropia nelle proprietà finali. Le fibre tenderanno ad allinearsi lungo la direzione di stampa durante l'estrusione del filamento (illustrazione in figura 22a) e producono quindi miglioramenti più significativi delle proprietà meccaniche lungo tale direzione. La forza di taglio coinvolta nel processo rende questo effetto più evidente in FDM. Il miglioramento anisotropico riguarda sovente anche le proprietà funzionali. Ad esempio, le fibre conduttive hanno prestazioni migliori delle particelle nella direzione del piano passante, dove è avvenuto dell'allineamento. L'effetto di allineamento si denota anche per strutture stratificate (come nanopiastrine di grafene), dove è possibile ottenere l'orientamento lamellare lungo la direzione di stampa. Le fibre discontinue sono più facili da lavorare grazie alle loro brevi lunghezze comprese tra nanometri e millimetri [3].

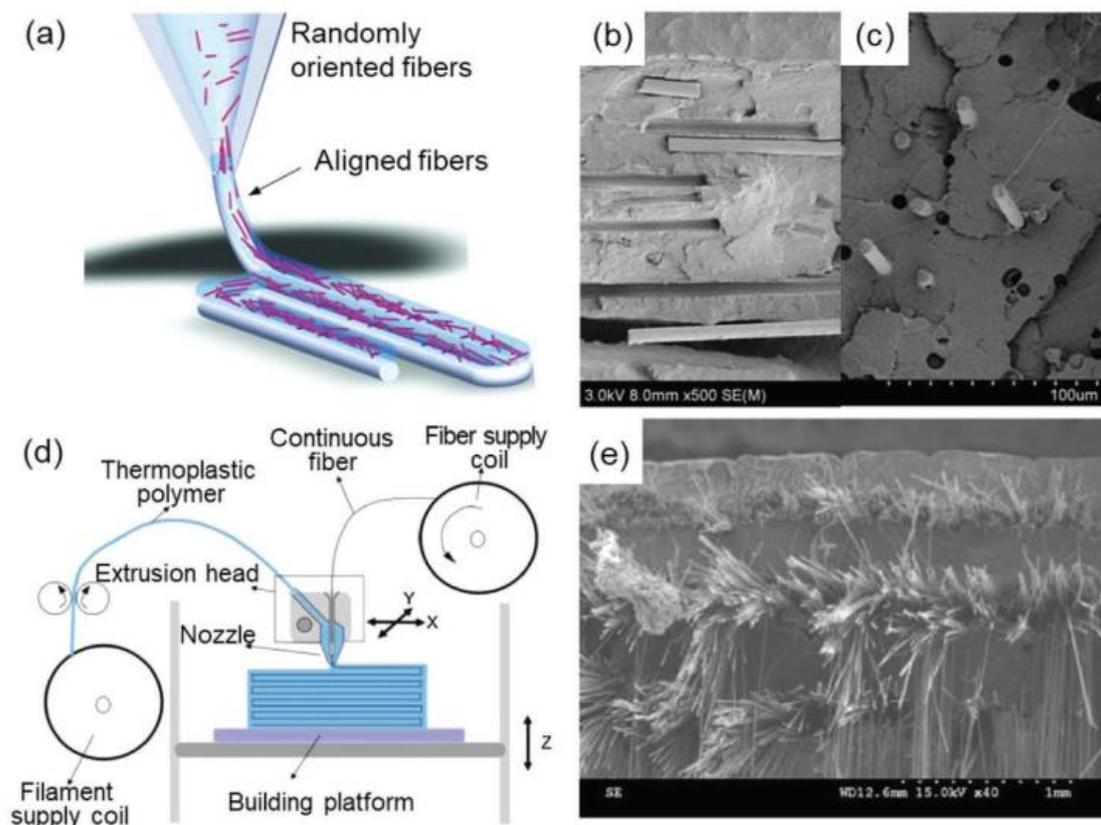


Figura 22: a) Illustrazione dell'allineamento delle fibre corte durante l'estrusione attraverso l'ugello. Immagini SEM delle superfici di frattura di provini di trazione CF / PLA fabbricati in diverse direzioni: longitudinale (b) e trasversale (c). d) Schema dell'FDM di un composito polimerico rinforzato con fibre continue, e) Immagine SEM della superficie di frattura di un provino in PLA rinforzato CF continua stampata [3].

Nei processi di FDM è anche possibile utilizzare fibre continue. Tuttavia, mentre per le fibre discontinue è “sufficiente” un'operazione di compounding ed estrusione per produrre le bobine di composito da utilizzare per la stampa, la produzione di compositi con fibre continue richiede l'utilizzo di un sistema speciale come quello illustrato in figura 22d. I componenti vengono stampati alimentando separatamente filamenti di matrice polimerica e fibre continue coestrudendoli attraverso l'ugello, oppure viene utilizzato direttamente un filamento composito polimerico già rinforzato con fibre continue [3].

Una criticità peculiare nella produzione di questo tipo di compositi sta proprio nella natura continua delle fibre, le quali devono essere tagliate prima che lo strato di stampa successivo possa essere depositato. Questi tagli sono ancora più frequenti nella stampa di parti con geometrie complesse. Il taglio dei filamenti è svantaggioso per le proprietà del pezzo finale e si cerca quindi di ottimizzare il percorso utensile, l'orientazione ed il design della parte in modo da ridurre al minimo il taglio. Rispetto alle fibre discontinue, le fibre continue consentono di produrre compositi termoplastici aventi un modulo di trazione e una resistenza notevolmente elevati poiché i carichi meccanici possono essere distribuiti lungo tutta la loro lunghezza [3].

Le fibre sono normalmente realizzate in poliammidi aromatiche (come il Kevlar), in vetro (Glass Fibers) e in carbonio (Carbon Fibers). La lunghezza, il diametro medio e la percentuale in volume influenzano la fabbricazione di filamenti compositi e la loro lavorabilità per FDM. All'aumentare della lunghezza delle fibre si ottengono compositi con un modulo di trazione e una resistenza più elevati, ma nel contempo la matrice polimerica acquista un comportamento fragile (ad eccezione del rinforzo con fibre continue in direzione parallela alle fibre, per il quale si registra un aumento notevole dell'energia necessaria alla totale fratturazione) e si hanno maggiori probabilità di causare l'ostruzione degli ugelli. Aumenta inoltre anche la difficoltà nel fabbricare filamenti compositi polimerici continui con dispersione omogenea utilizzando fibre più lunghe. Per garantire la lavorabilità, i carichi di fibra discontinua sono quindi generalmente limitati a $\approx 40\%$ in peso e non superano la lunghezza di alcuni millimetri [3].

Le CF sono tra le fibre di maggior interesse ed utilizzo, sia come fibre continue che discontinue, per le loro eccellenti proprietà meccaniche e versatilità. Hanno proprietà di resistenza alla fatica, resistenza alla corrosione, rigidità e tolleranza al calore superiori e sono utilizzate per applicazioni che richiedono un modulo di trazione e una conduttività termica elevati. Un esempio delle loro prestazioni è stato misurato caricando un composito di solo il 2% in peso di CF discontinue (212 μm di lunghezza), ottenendo un aumento del 22% della resistenza alla trazione di provini stampati in CF / ABS, rispetto a quella dei provini in ABS puro, senza registrare impatti significativi sulla stampabilità. Aumentando di poco la lunghezza delle CF (330 μm), il modulo di trazione e la resistenza sono aumentati rispettivamente del 700% e del 115%. Risultati ancora più sorprendenti sono stati ottenuti con le fibre continue: con un caricamento del 10% in peso, il modulo di flessione e la resistenza sono stati aumentati rispettivamente a 8 GPa e 125 Mpa (quelli dell'ABS stampato puro sono di 2,8 GPa e 28 Mpa) [3].

Oltre all'ABS, le CF vengono utilizzate con altri polimeri come PLA e PET per aumentarne il modulo elastico. I filamenti compositi polimerici rinforzati con CF continue sono particolarmente apprezzati anche per la loro maggiore conduttività termica ed elettrica parallelamente alle fibre, le quali non presentano interruzioni e possono quindi trasferire l'energia lungo tutta la loro lunghezza, da una parte all'altra del pezzo. Esattamente come per il caso descritto in precedenza per le nanocariche, le proprietà conferite dalle fibre (sia continue che discontinue) possono essere ulteriormente incrementate migliorando il più possibile l'interazione interfacciale tra le fibre e la matrice polimerica, ad esempio con operazioni di modifica superficiale delle fibre [3]. Un'elevata forza di legame interfacciale è fondamentale soprattutto per la resistenza a trazione di parti rinforzate con fibre discontinue, poiché aumenta, per una data lunghezza, la forza necessaria al pull out delle fibre durante la formazione della cricca di frattura.

Nonostante l'uso di fibre continue porti già ad un incremento notevole delle proprietà meccaniche (soprattutto la resistenza a trazione e flessione, la resilienza e la tenacità) è stato dimostrato che utilizzando assieme fibre continue e cariche particellari si può potenzialmente produrre un effetto sinergico nel miglioramento. È qui riportato un esempio per il caso dell'aggiunta di Kevlar a PA6. Le fibre lunghe solamente portano ad un incremento nel modulo di trazione del 1400% e nella resistenza del 530%, i miglioramenti sono però stati ulteriormente aumentati rispettivamente al 1600% e al 680%, con l'aggiunta di nanopiastrine di grafene modificate con ammina allo 0,1% come terzo componente [3]. La tabella 3 riassume in fine le proprietà dei principali compositi utilizzati in FDM.

Tabella 3: Compositi processati in FDM e loro proprietà meccaniche e conduttività termiche ed elettriche [3]

Filler	Polymer	Modulus [MPa]	Ultimate strength [MPa]	Strain at break [%]	Thermal/electrical conductivity	Ref.	
Particle	MWCNT	PLA	134.4	78.4	94.4	0.4 S cm ⁻¹	[270b]
		ABS	2000 ^F	61 ^F	7.5	-	[260]
		TPU	51	12	120	0.01 S cm ⁻¹	[241]
	Graphene	PLA	-	13.78	2	11.24 S m ⁻¹	[240b]
		PLA	16.80	64.0	8.19	4.876 S cm ⁻¹	[271]
	GNP ^{A)}	PA12	2251.7	40.9	12.3	1.1 W mK ⁻¹	[274]
	TiO ₂	ABS	1708	32.2	3.2	-	[256a]
	ZrB ₂	ABS	-	32.56	5.7	-	[261]
	Montmorillonite	ABS	3600	39.48	1.5	-	[269c]
		ABS	1950 ^F	64.2 ^F	8.5	-	[260]
	Sepiolite	PA11	1150	46	20	-	[284]
	Nano-SiO ₂	ABS	1800 ^F	60 ^F	8	-	[260]
	CaCO ₃	ABS	2000 ^F	62 ^F	12	-	[260]
		PCL	80.16 ^C	15.43 ^C	-	-	[267d]
	TCP	PCL	83 ^C	-	-	-	[267a]
		PLA	3122	25	0.9	-	[267b]
	BAG	PCL	37 ^C	-	-	-	[267a]
		PCL	158 ^C	-	-	-	[285]
	Al	ABS	-	29.73	6.5	-	[261]
		PC	-	40	3.1	-	[286]
	W	PC	-	40	3.1	-	[286]
		PE	1200 ^F	19.4 ^F	5.9 ^F	1.63 × 10 ⁻⁵ S m ⁻¹	[266]
	Fiber	CF	ABS	8910	70.69	-	0.397 W mK ⁻¹
ABS			2500	42	4	-	[269b]
ABS			1100	36.8	8.69	-	[287]
ABS			7150	50.9	2	-	[277]
ABS			14 000	65	-	-	[276]
PLA			9280	68.4	1.8	-	[277]
PLA			-	27.23	6	3.82 × 10 ⁻⁵ S m ⁻¹	[240b]
PET		8470	68.3	4.2	-	[277] ^{Ati Dac}	
Continuous CF		ABS	4185	147	-	-	[278]
			7720 ^F	127 ^F	-	-	[278]
		PLA	19 500	185.2	0.95	-	[288]
		PLA	30 000 ^F	335 ^F	-	-	[275]
		PLA	-	91	-	-	[279]
	Nylon	35 700	464.4	1.3-2	-	[289]	
Continuous GF	Nylon	13 000	600	-	-	[281b]	
		38 100 ^F	430 ^F	-	-	[281b]	
	Nylon	7730	216	4.22	-	[281a]	
	Nylon	13 020 ^F	250 ^F	-	-	[281a]	
	Nylon	7200	450	-	-	[281b]	
Continuous Kevlar fiber	Nylon	14 700 ^F	149 ^F	-	-	[281b]	
		3750	206	8.42	-	[281a]	
	PLA	19 400	234	-	-	[282]	
	TPU	18 200	227	-	-	[282]	
	POM	21 500	267	-	-	[282]	
Jute fiber	Nylon	4370	164	4.98	-	[282]	
	Nylon	6650 ^F	125 ^F	-	-	[282]	
Jute fiber	Nylon	27 000	610	2.7	-	[288]	
	PLA	5110	57.1	1.81	-	[288]	
Jute fiber	PLA	5110	57.1	1.81	-	[288]	
	ABS	1543	25.9	4.5	-	[256a]	

3.4. Tecniche post processo

Verranno discusse ora le operazioni che normalmente vengono effettuate sui pezzi stampati in FDM (e non solo). Come è stato descritto in precedenza, nel processo i polimeri impiegati sono sottoposti riscaldamenti e raffreddamenti più o meno rapidi, cambiamenti di fase o talvolta formazione di fasi cristalline, che possono portare ad imprecisioni dimensionali. Numerosi fattori possono influire invece sulla finitura superficiale che può risultare insufficiente o inadeguata. Quando le ottimizzazioni dei parametri trattate in precedenza non sono sufficienti, non sono possibili oppure non risultano convenienti dal punto di vista economico e / o temporale, si ricorre ai trattamenti post processo per la finitura superficiale delle parti stampate. È di seguito mostrato in figura 23 un esempio di finitura superficiale con elencate le caratteristiche prima e dopo.



Figura 23: Esempio di oggetto prima e dopo la finitura superficiale. Sono elencati i difetti che si cerca di eliminare e gli achievement che si cerca di ottenere con la finitura superficiale [20]

3.4.1. Finitura meccanica

Le soluzioni di natura meccanica per ridurre le rugosità superficiali o le imperfezioni date dalla rimozione dei supporti sono molteplici. La prima e più semplice possibilità è la rimozione manuale. Si possono utilizzare diverse carte abrasive con grana sempre più fine man mano che si intende ridurre la rugosità, oppure si può utilizzare una pasta abrasiva (normalmente previa sgrossatura con carta a grana grossolana). Durante il processo è importante prestare attenzione alla temperatura, la quale potrebbe aumentare troppo a causa della frizione e portare a fusione la superficie. Per alcuni polimeri (come il PLA) si può rivelare necessario l'uso ad intervalli di un fluido di raffreddamento (normalmente acqua) [21].



Figura 24: Immagine di una macchina sabbiatrice industriale e di un centro di lavoro a CNC [22][23]

Le tecniche meccaniche manuali sono solitamente usate in ambito domestico o di piccole produzioni dato che richiedono molto tempo e mano d'opera, non si prestano a componenti particolarmente complessi, sono difficilmente riproducibili ed il livello di qualità superficiale ottenuto dipende molto dalle abilità di chi effettua l'operazione. In ambito più automatizzato ed industriale si possono utilizzare le macchine sabiatrici (immagine in figura 24a) oppure sistemi di fusione selettiva (eventualmente con getto di aria calda), fresatura a caldo o rettifica tramite centri di lavoro a CNC (immagine in figura 24b), per ottenere il massimo della precisione e della riproducibilità. Le sabiatrici ed i centri di lavoro a controllo numerico sono però anche l'alternativa più costosa e sono limitati a geometrie semplici [7]. Nel 2016 è stato invece sviluppato un macchinario di nome 3DFinisher dall'azienda spin off italiana 3DNextech, Si tratta di un dispositivo delle dimensioni di una stampante (nella versione più piccola) in grado di rifinire rapidamente gli oggetti stampati (meno di un minuto) e raggiungere gli obiettivi elencati in figura 23. Un' immagine di tale dispositivo è riportato invece in figura 25 sottostante [20].

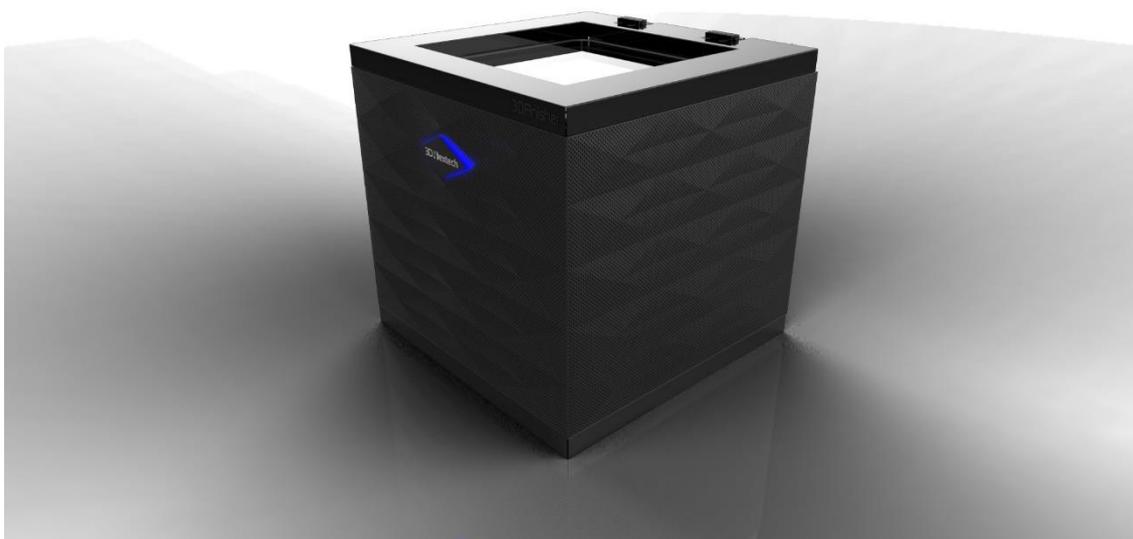


Figura 25: Immagine del 3DFinisher sviluppato dalla 3DNextech nel 2016 [20]

3.4.2. Finitura chimica

Le tecniche di natura chimica hanno un notevole vantaggio rispetto a quelle meccaniche, non necessitano solitamente del contatto diretto con un utensile (ad esclusione in certi casi di uno strumento di applicazione) e si prestano molto meglio alla rifinitura di parti da geometria complessa. L'impatto sulla rugosità può essere più o meno profondo a seconda della tecnica. Sono stati portati a termine numerosi studi e ricerche ed è stato riscontrato un miglioramento significativo nella finitura superficiale con un leggero cambiamento nella dimensione del pezzo, nonché la forte dipendenza del risultato finale dall'altezza dello strato e dalla larghezza del raster.



Figura 26: Esempio di un oggetto di ABS stampato in FDM e successivamente trattato con fumi di acetone [20]

Un tipico trattamento, anche di semplice utilizzo, è quello con i fumi di solvente. Esso consiste nel posizionare l'oggetto da trattare in una camera chiusa ermeticamente, insieme ad un contenitore aperto contenente il solvente, oppure del materiale impregnato con esso. Per l'ABS si può utilizzare l'acetone e per il PLA il tetraidrofurano. Il trattamento dura circa 60 minuti, durante i quali i vapori del solvente rompono i legami secondari generando delle micro-solvatazioni sulla superficie del pezzo, il materiale polimerico scorre quindi nelle cavità adiacenti producendo un livellamento dei layer e quindi una superficie più liscia. Si tratta di un metodo ottimale nel caso si ricerchino alte caratteristiche estetiche (è qui presentato in figura 26 un esempio degli effetti di questo trattamento). È tuttavia sconsigliato procedere in questa maniera su pezzi con particolari spigoli e dettagli soggetti a tolleranze strette, in quanto il solvente agisce in modo molto aggressivo su di essi. Va infine prestata particolare attenzione alla sicurezza, dato l'impiego di materiali altamente infiammabili [20].

Un'altra tecnica di finitura superficiale che può essere considerata di natura chimica è l'utilizzo di un materiale riempitivo. In questo modo non si ha la sottrazione di materiale per via chimica o meccanica, ma l'aggiunta di un materiale nuovo che può essere ad esempio un primer o una resina epossidica. Il primer è una vernice speciale con proprietà riempitive. È applicabile con un sistema a spray (utilizzando una bomboletta manuale oppure sistemi più sofisticati per una precisione migliore) e possono essere necessarie più applicazioni, eventualmente alternate da una carteggiatura, per ottenere buoni risultati. Il primer viene normalmente utilizzato prima dell'applicazione di una pittura coprente. Le resine epossidiche sono un'alternativa che fornisce migliori proprietà meccaniche e risultati migliori sia esteticamente che in termini di precisione. I precursori sono miscele bi-componente (la cui natura verrà trattata nei capitoli successivi) in forma liquida, i quali reagiscono tra loro producendo un reticolo polimerico (sono materiali termoindurenti) duro e resistente. Vanno quindi applicate prima che ciò avvenga, con l'ausilio di spatole o pennelli oppure con sistemi più sofisticati per una migliore precisione [20].

3.4.3. Finitura laser

L'ultima tecnica di finitura superficiale che sarà trattata nel capitolo dedicato alla FDM è il sistema mediante laser. A titolo di esempio viene qui riportato lo studio di Chai et al. del 2018. È stata effettuata una lucidatura laser su di un provino prodotto in ABS ed uno in PLA. È stata ottenuta una diminuzione più elevata per il PLA, dove la rugosità superficiale è diminuita del 68%, quando è stata utilizzata una potenza laser di 3 W. Nonostante il costo dell'apparecchiatura, si tratta di una tecnica piuttosto economica, rapida e senza necessità di contatto. Presenta però limitazioni legate alla geometria del componente (difficoltà nel rifinire superfici più interne e meno accessibili dal laser) e necessità di ulteriori valutazioni anche su parti polimeriche costituite da materiali diversi da PLA e ABS [7].

3.5. Simulazioni numeriche dei processi FDM

Com'è stato trattato in precedenza per l'ottimizzazione delle performance, è possibile costruire dei modelli teorici per prevedere e simulare il processo di FDM. Tuttavia, si tratta sempre di sistemi approssimati poiché non è possibile prevedere completamente le complicazioni del processo. La resistenza del pezzo può essere proiettata tenendo presente la forza delle fibre estruse, la forza di legame tra di esse e la percentuale di porosità. La resistenza delle fibre estruse è pari a quella del polimero vergine, mentre per prevedere il contenuto di pori si può sfruttare il modello analitico di cui si è discusso nei capitoli precedenti. Rimane pertanto da determinare la forza del legame per includere tutti i componenti necessari al calcolo della resistenza. Si tratta tuttavia di un problema complesso che coinvolge il trasferimento di calore, la solidificazione, il flusso del fluido e il confine libero [3].

Per portare a termine la simulazione del processo FDM è necessaria una complessa combinazione di calcoli legati a componenti termiche e strutturali, poiché comporta il passaggio di fase dallo stato liquido a quello solido con il rilascio di calore latente di trasformazione, nonché il trasferimento di massa tra i filamenti in contatto ancora rammolliti. Uno degli approcci utilizzati è una procedura di analisi strutturale che riduce significativamente la complessità, rilevando lo stress critico all'interno degli oggetti stampati sulla base dell'equazione di equilibrio del momento flettente. È stata tuttavia considerata l'ipotesi di materiale isotropo. Altri modelli hanno ottenuto una predizione della forza di adesione lungo l'asse z tra i filamenti estrusi, basandosi sulla diffusione all'interfaccia tra di essi e sulla loro dipendenza dalla temperatura e dalle proprietà reologiche del materiale (anch'esse in funzione di T). Si sono dimostrati utili anche modelli numerici e matematici basati sul metodo degli elementi finiti (FEM) e sull'analisi degli stessi (FEA o Finite Element Analysis). Tale metodo consiste sostanzialmente nella scomposizione del problema in tanti problemi più piccoli, i sistemi di equazioni differenziali alle derivate parziali vengono approssimati e sostituiti con sistemi di equazioni algebriche molto più semplici [3].

Sono stati simulati diversi modelli di riempimento a scansione: a griglia, a oscillazione, rettilineo o honey comb. Quest'ultimo fornisce la distribuzione delle sollecitazioni più uniforme e la deformazione minore. È stato inoltre osservato che la lunghezza ridotta del raster produce una maggiore sollecitazione residua e quindi una maggiore distorsione. Per prevedere le distorsioni sono state utilizzate simulazioni di fenomeni termomeccanici articolari, così da analizzare l'accumulo di stress che porta alla distorsione delle parti. Lo studio ha mostrato un aspetto distintivo dell'FDM rispetto ad altre tecnologie di AM polimerico, in processi come l'SLS o l'SLA (i quali saranno trattati nei capitoli seguenti) il pezzo in costruzione è completamente racchiuso dalla materia prima (il polimero in polvere o il precursore liquido) durante il processo. Mentre nella FDM esso è circondato solo dall'aria mentre la materia prima viene aggiunta dall'alto. Questo comporta un continuo cambiamento della geometria e delle condizioni al contorno, che rende la simulazione ancora più complessa. Considerando tutto ciò, la prima simulazione completamente risolta del processo FDM è stata messa a punto solo nel 2018 da Xia et al. e può ancora essere ulteriormente migliorata [3].

3.6. Considerazioni finali sulla FDM

Come si è potuto osservare nelle precedenti sezioni di questo capitolo, il processo di stampa FDM è ormai una tecnica di fabbricazione additiva molto affermata ed è la più diffusa nel campo dei materiali polimerici. Le ricerche attuali e future sono quindi ormai volte verso direzioni differenti:

- L'ottimizzazione dei parametri di processo (o più precisamente ad ottenere modelli e criteri di ottimizzazione da applicare con materiali e pezzi diversi) per ottenere proprietà migliori in tempi brevi e con costi contenuti (anche se come si è constatato questo non è sempre possibile).
- Lo sviluppo e perfezionamento di simulazioni computerizzate sia del processo in sé che delle prestazioni del componente finale.
- Lo sviluppo e perfezionamento di nuove tecniche di estrusione e deposizione, alimentate a pellet e non più a filo.
- Lo studio di sempre nuovi polimeri e compositi da stampare in 3D con questa tecnologia, anche materiali commestibili o addirittura materiali biologici e tessuti viventi (biostampanti). La FDM si dovrà quindi adattare in modo specifico, differenziandosi nelle tipologie di macchinari, oppure diventare più versatile, a seconda dei casi.
- Estendere le applicazioni della stampa 3D FDM in sempre più campi dell'industria. Dall'uso di estrema precisione (ad esempio nella fabbricazione di impianti per applicazioni mediche) all'uso privato domestico o artistico.
- Sarebbe in fine opportuno anche uno studio più accurato degli effetti dovuti alle condizioni ambientali [7].

Si può concludere visto quanto enunciato in precedenza che i processi di FDM presentano numerose criticità ancora da risolvere, ma anche notevoli vantaggi rispetto alle tecniche tradizionali. Sono qui assenti i vincoli legati ad esempio all'apertura di uno stampo e all'estrazione del pezzo da esso, oppure alla necessità di spazio di manovra per una fresa o una punta e all'impossibilità di questa di curvare durante il suo percorso. Inoltre, non si ha a che fare con le criticità legate al lavorare con una massa elevata di polimero fuso (cosa che avviene invece nell'injection molding), come le porosità interne dovute al ritiro volumetrico. Sarà possibile anche una migliore dispersione e distribuzione della carica (se questa è presente) oppure un accoppiamento tra polimeri diversi con strutture altrimenti non ottenibili dalle tecniche convenzionali (e neppure dalle altre tecniche di stampa 3D polimerica, come la SLS o la stereolitografia). Tutto questo è dovuto al fatto che la fusione avviene in maniera quasi puntuale e apportando materiale solo ove necessario.

Tra le tecniche di stampa 3D dei polimeri la FDM è anche la più economica, i macchinari più economici costano solitamente alcune centinaia di euro mentre le bobine di filo variano a seconda del polimero. Ad esempio, il PET è tra i materiali più economici per questa tecnologia e costa intorno ai 30 – 35 € per 1 kg di filo, mentre il PEEK è tra i materiali più costosi e può arrivare a superare i 400 € per 0,5 kg di filo [17]. Considerando i costi contenuti ed anche una maggiore facilità di utilizzo relativamente alle altre tecniche di stampa 3D (non sono richiesti permessi speciali o qualifiche particolari), la FDM è una tecnologia facilmente accessibile anche a molti utilizzatori privati e piccole imprese.

4. Polimerizzazione vat



Figura 27: Esempio di AM per fotopolimerizzazione, nella variante DLP [24]

Il primo macchinario di fabbricazione additiva che utilizzava la fotopolimerizzazione è stato brevettato da Charles Hull nel 1984 [24] e da allora questa tecnologia si è diffusa e diversificata, evolvendosi in diverse varianti e per diversi materiali polimerici. Questa famiglia di tecniche è conosciuta come fotopolimerizzazione vat (VP) ed include, oltre alla principale stereolitografia (SLA), anche le varianti digital light processing (DLP) e la più recente digital light synthesis (DLS). Tutte queste tecniche hanno in comune la realizzazione di parti solide tramite polimerizzazione selettiva di una resina fotopolimerica con un raggio laser nel campo degli UV (tipicamente tra 380 – 405 nm). La materia prima in questo caso non è più il polimero solido già formato ma un suo precursore (normalmente un monomero) in forma liquida. La radiazione luminosa focalizzata ne provoca rapidamente la reazione di polimerizzazione nel punto di incidenza del raggio (la reazione avviene quindi solo in un volume molto ristretto). In figura 24 è presente un'immagine di un oggetto mentre viene stampato in DLP procedendo dall'alto verso il basso.

4.1. Processo di stampa

Il processo inizia anche in questo caso con il modello CAD digitale del pezzo da realizzare, il quale viene convertito in STL e successivamente subisce lo slicing, come descritto in precedenza per la FDM. Anche la SLA e le sue varianti utilizzano strutture di supporto per evitare che il pezzo collassi durante la sua creazione, per sostenere le parti sospese o in pendenza negativa rispetto alla piattaforma. Si parte da una vasca chiusa contenente il monomero liquido insieme ad un iniziatore fotosensibile (o una miscela di differenti) che, interagendo con la radiazione, produce specie altamente reattive (normalmente radicali liberi o cationi). Le quali a loro volta attiveranno il processo di polimerizzazione delle molecole di monomero (o oligomero), anch'esse fotosensibili e capaci di reticolazione per generare il materiale solido [25].

Su di una piattaforma mobile sommersa il primo strato viene irradiato e polimerizzato con uno spessore (layer thickness) assegnato dall'operatore [1]. La piattaforma si abbassa quindi di una distanza pari al suddetto spessore (in questo caso può arrivare anche ad appena 0,1 mm) e lo strato appena polimerizzato viene coperto da liquido aggiuntivo con l'aiuto di una spatola automatica, in modo che il processo possa ripetersi fino al completamento dell'oggetto [26].

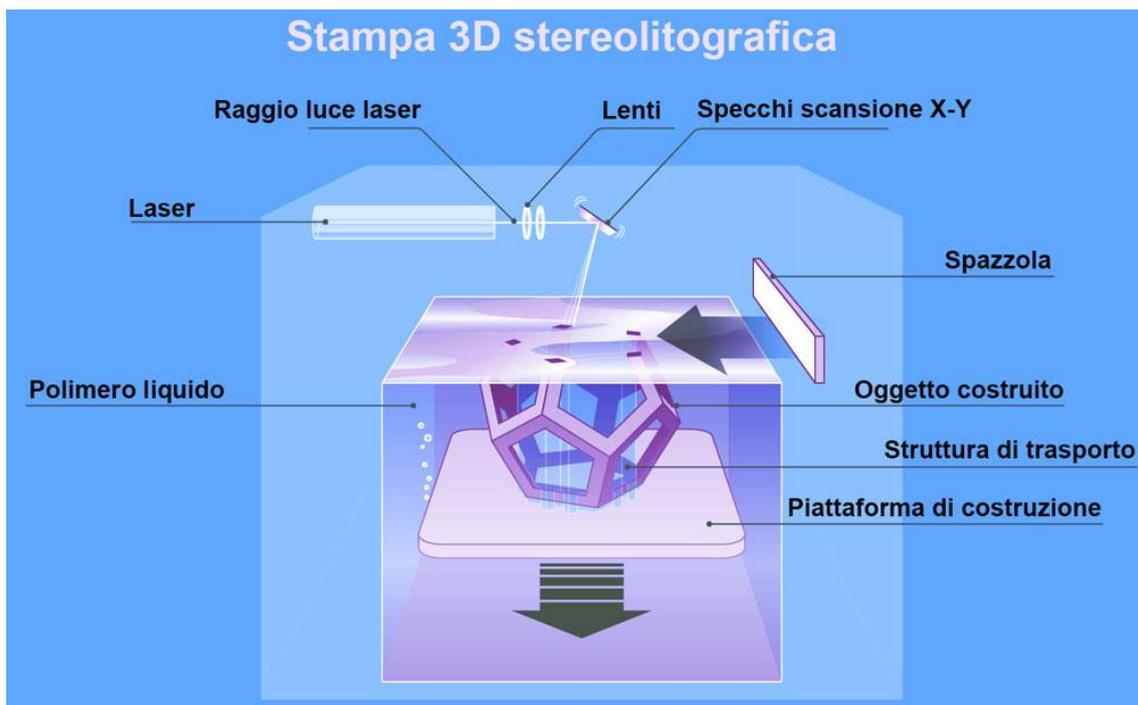


Figura 28: Raffigurazione del macchinario per SLA e dei suoi componenti [26]

A differenza della FDM nella quale era presente una testina mobile (e con essa tutti i problemi legati alla precisione nei suoi spostamenti), la SLA utilizza normalmente un galvanometro a specchio in rapido movimento che dirige il raggio nell'area corretta (il laser non brilla direttamente sul liquido). Un'altra differenza sostanziale con la FDM sta nel fatto che gli oggetti stampati con i sistemi a fotopolimerizzazione non mostrano un'anisotropia estesa, le loro prestazioni e microstruttura sono più simili a quelle degli oggetti stampati a iniezione [25]. In figura 28 è presente uno schema del macchinario e del processo.

Nella variante DLP il principio di funzionamento è identico per quanto riguarda la polimerizzazione. Tuttavia, Nel momento in cui la luce colpisce il liquido, essa non è limitata a un singolo punto come nella SLA. Al posto del raggio laser focalizzato si utilizza uno schermo proiettore digitale per proiettare l'immagine di un intero strato, realizzandolo così in un'unica esposizione. Il processo si ripete lampeggiando un intero strato per volta fino al completamento dell'oggetto, da ciò si evince come questa tecnica sia più rapida rispetto alla SLA. Inoltre, la luce raggiunge il polimero dal basso (e non dall'altro come nella SLA) attraverso una slide trasparente posta sul fondo della vasca. La piattaforma, inizialmente sommersa, è rivolta verso il basso e viene man mano sollevata facendo emergere gli strati già formati. Il pezzo finito risulterà quindi appeso ad essa [25]. La figura 29 mostra le principali differenze tra queste tecniche.

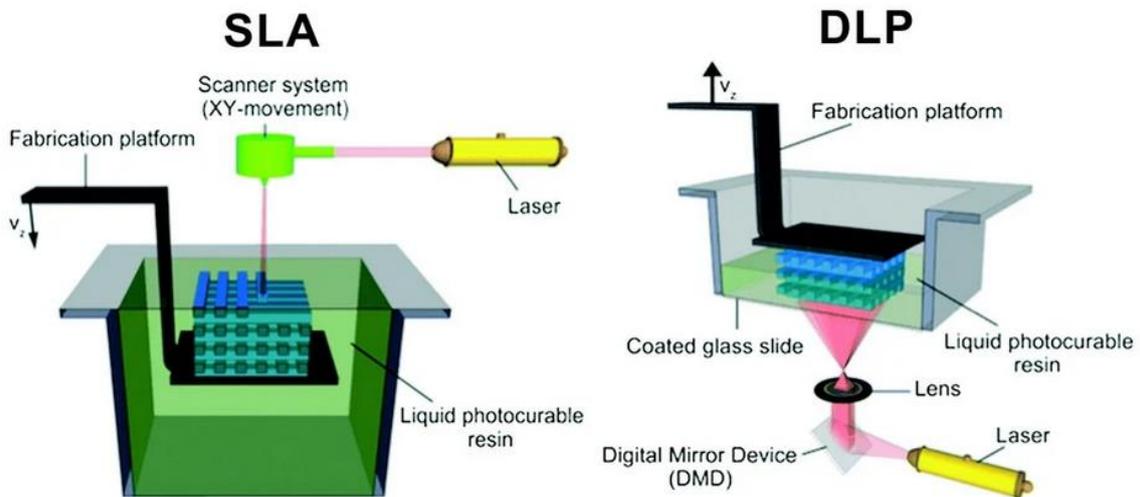


Figura 29: Confronto e differenze operative tra le tecniche SLA e DLP [25]

Con la tecnica DLP la modellatura dell'illuminazione è di fondamentale importanza per ottenere la forma desiderata in ogni strato. Si utilizza quindi una "maschera" prodotta da un dispositivo digitale micromirror (DMD). Si tratta di una maschera dinamica che si trova tra il percorso ottico della lampada UV ed il liquido ed è composta da una serie di specchi rotanti con dimensioni micrometriche che riflettono la luce dentro o fuori del liquido. Ciò consente l'illuminazione differenziale (e la polimerizzazione) della resina in diverse posizioni all'interno dello strato. Il DMD è però un componente costoso e viene talvolta sostituito con uno schermo LCD, il quale è meno accurato ma produce un notevole abbassamento del prezzo del macchinario. Per la proiezione attualmente si utilizzano moderni dispositivi composti da migliaia di LED di dimensioni micrometriche. I loro stati "On" e "Off" sono controllati individualmente e consentono una maggiore risoluzione nel piano XY [25].

Nonostante non vi siano appunto differenze nel meccanismo di polimerizzazione, la potenza fornita durante la stampa è molto diversa tra le due modalità (molto maggiore nella LDP essendo necessaria la realizzazione di un intero contemporaneamente) e le resine corrispondenti non sono quindi necessariamente intercambiabili. Vale comunque in entrambi i casi la modalità secondo cui la dimensione delle molecole di monomero influisce sulla rigidità dell'oggetto: i monomeri a catena corta in genere producono oggetti più rigidi, mentre quelli a catena lunga generano una maggiore flessibilità [25].

4.2. Scelta della tecnica tra SLA e DLP

Una delle differenze maggiori tra SLA e DLP è la velocità (e quindi la produttività). La tecnica SLA, a causa della polimerizzazione altamente localizzata, è decisamente più lenta (anche di 8 volte rispetto alla DLP). Per mitigare questo difetto, le stampanti 3D SLA scansionano le regioni di riempimento di un oggetto più velocemente rispetto ai gusci esterni. Nonostante ciò possa portare ad un risparmio di tempo, se si desidera che le parti siano meccanicamente più stabili e resistenti può risultare necessaria una fase di post-elaborazione della polimerizzazione UV. Mentre la DLP presenta il vantaggio intrinseco di polimerizzare l'intera superficie di uno strato contemporaneamente e senza differenze tra il contorno e le aree interne, risultando in una necessità di polimerizzazione post-stampa molto minore [25].

Sebbene la DLP sia più veloce, sono richiesti dei compromessi in termini di risoluzione e finitura superficiale quando si utilizza questa variante alla SLA. Il proiettore digitale fornisce le immagini degli strati suddivise in pixel piani, creando nella resina dei pixel volumetrici (anche chiamati "voxel"). Questo produce quindi degli strati fisici con una forma "pixelata" (aliasing) che non rende possibile l'ottenimento di bordi particolarmente levigati. Per quanto riguarda la risoluzione (confronto d'esempio in figura 30), le stampanti SLA anche di discreta qualità consentono di raggiungere facilmente una risoluzione Z di 25 μm , mentre la maggior parte delle stampanti DLP scendono difficilmente sotto i 50 μm [27]. La scelta della tecnica andrà quindi effettuata in considerazione delle caratteristiche finali richieste e della produttività, ottenendo il giusto compromesso tra le due relativamente al caso in questione.



Figura 30: Confronto tra le due tecniche in termini di estetica e precisione [25]

Nella scelta della tecnica vanno considerati anche la manutenzione e i costi associati. Le macchine SLA hanno un'architettura più complessa e richiedono un intervento professionale nel caso in cui sia necessaria una riparazione (ad esempio la sostituzione del laser di una delle ottiche). È necessaria la calibrazione del sistema e spesso può essere eseguita correttamente solo da un professionista. La DLP è invece costituita da componenti molto più semplici, in genere facili da reperire e sostituire. Anche per ciò che concerne il costo del macchinario, le stampanti DLP sono in genere più economiche. Una stampante SLA di discreta qualità costa tra i 3000 ed i 4000 euro, mentre per le stampanti DLP i prezzi ammontano tra i 500 a 1000 euro. Il prezzo dei macchinari più avanzati può però superare facilmente i 10000 euro per entrambe le tipologie (anche 10 o 20 volte tanto i sistemi a doppio fotone) [25].

4.3. Ottimizzazione e modellizzazione

SLA e DLP sono entrambe tecnologie complesse e con molti punti in comune per quanto riguarda la tecnica ed il processo, e con ciò anche per la modellizzazione e ottimizzazione dei parametri vi sono molte similitudini. Verrà quindi presa in esame solamente la stereolitografia, nonché la più problematica tra le due. A differenza di quanto accade per la FDM, La SLA coinvolge più di 50 parametri di processo. tra i più importanti vi sono l'intensità della luce, il tempo di polimerizzazione, la profondità di polimerizzazione, la velocità di scansione, lo spessore dello strato. Va tenuto conto anche del tempo di post-polimerizzazione, questo processo può essere necessario al fine di migliorarne le proprietà meccaniche poiché la conversione dei gruppi attivi delle molecole potrebbe essere ancora incompleta alla fine del processo di stampa. Le ripercussioni di molti di questi parametri sono state ampiamente analizzate [1].

Sono stati studiati gli effetti dello spessore, della spaziatura e dell'orientamento degli strati utilizzando il metodo Taguchi, ovvero una tecnica probabilistica che descrive la risposta di un sistema basata su un numero ridotto di esperimenti, con opportune permutazioni dei parametri di input selezionati. Si è quindi giunti alla seguente conclusione: i parametri che principalmente influenzano le proprietà meccaniche del componente AM sono l'orientamento dello strato ed in misura maggiore il suo spessore. Un layer thickness inferiore e un'asimmetria di esso ridotta rispetto alla direzione di applicazione della forza portano a una maggiore resistenza a trazione del materiale stampato. questo perché allo spessore dello strato è strettamente correlato un altro fattore fondamentale, il grado di polimerizzazione. Poiché il componente finale viene stampato strato per strato, un grado di polimerizzazione medio elevato e uniforme fornisce generalmente una resistenza migliore. A parità di intensità luminosa e curing time, viene raggiunto un grado di polimerizzazione più elevato e più uniforme all'interno dello strato se viene stampato con uno spessore inferiore. Al contrario, spessori più elevati producono un alto grado di polimerizzazione solo nella regione irradiata direttamente dal laser, ed eventualmente richiedendo quindi un tempo di polimerizzazione e / o un'intensità luminosa maggiore per garantire una polimerizzazione completa ed uniforme dello strato. Questo fatto può essere osservato nei grafici in figura 31, dove è rappresentata l'evoluzione del grado medio di polimerizzazione in funzione del tempo e dello spessore dello strato, nonché la dipendenza da esso delle proprietà meccaniche in prova di trazione (a parità di curing time), per un componente a strato singolo con due diversi spessori di strato [1].

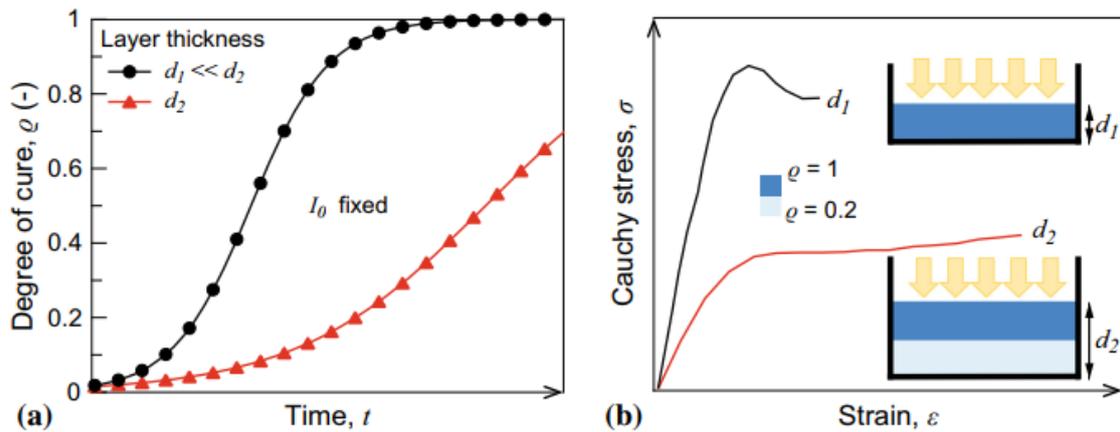


Figura 31: Effetti dei diversi spessori, a parità degli altri parametri, a) sull'evoluzione del grado di polimerizzazione e di conseguenza b) sulla meccanica dei due componenti a parità di curing time t_c [1]

Con l'obiettivo di migliorare ulteriormente le prestazioni meccaniche di un componente, potrebbero essere applicati trattamenti post-polimerizzazione per completare il processo di polimerizzazione dopo la stampa. Questo fatto è mostrato nei grafici in figura 32, dove due componenti con diversi gradi di polimerizzazione dopo la stampa vengono messi a confronto. Viene in particolare evidenziata nel secondo grafico la dipendenza dall'intensità della radiazione, a parità di t_c . Si nota anche come raggiunto un certo grado di polimerizzazione la curva riporti un plateau, lasciando intendere che oltre di esso non si registino ulteriori modifiche al grado di polimerizzazione (e quindi miglioramenti nelle proprietà meccaniche), non rendendo quindi utile una post polimerizzazione. Questa pratica ha invece un effetto positivo nel qual caso il plateau non sia ancora stato raggiunto, come per il secondo provino (A2) per il quale è stato per semplicità assunto un incremento lineare del curing nel trattamento di post-polimerizzazione è stato assunto lineare rispetto al tempo di post-polimerizzazione [1].

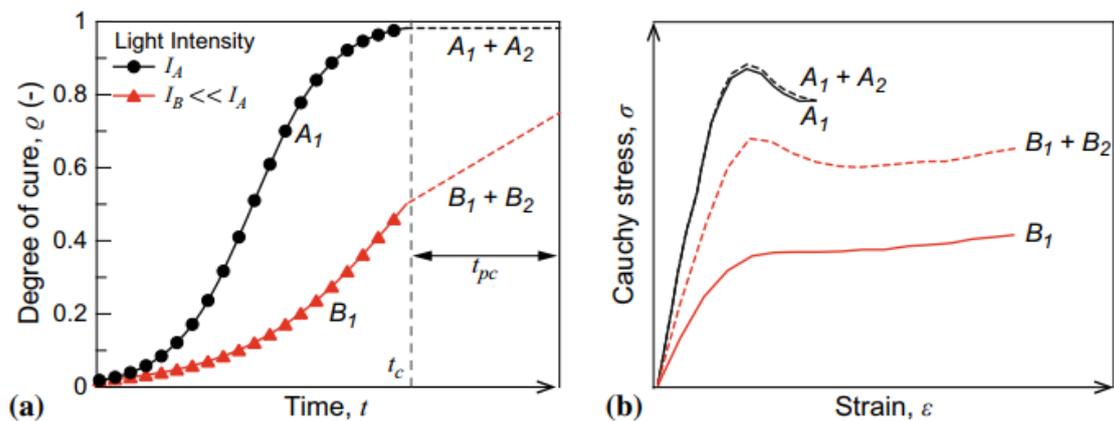


Figura 32: Effetto della polimerizzazione post-stampa: a) sul grado di polimerizzazione e b) sul comportamento meccanico di un provino, prima e dopo la polimerizzazione post-stampa [1]

Anche la velocità di reazione della fotopolimerizzazione deve essere considerata. Una polimerizzazione più rapida (dovuta ad un'elevata intensità luminosa) produce un'iniziazione prematura in punti diversi e una conclusione più rapida delle catene dovuta ad una quantità maggiore di reazioni di terminazione, generando catene polimeriche più corte e più reticolate (grafico e schema di questo fatto in figura 33). Ciò anticipa che la sola conoscenza del grado di curing raggiunto non è sufficiente per prevedere correttamente il comportamento meccanico. Di conseguenza, anche ottenendo lo stesso grado di polimerizzazione, fornendo un'elevata intensità luminosa in breve tempo (elevate velocità di polimerizzazione) si producono catene polimeriche corte con un basso numero di segmenti per catena (N_s), mentre il viceversa si traduce in catene con un numero maggiore di segmenti. Questo porta inevitabilmente ad una differenza sostanziale nell'allungamento limite, il cui valore è calcolato come definito come: $\lambda_{max} = \sqrt{N_s}$, ed anche nella UTS, che dipende dall'energia di legame tra gli atomi del monomero. Entrambe le proprietà dipendono dalla cosiddetta lunghezza quadrata media del vettore catena end-to-end: $r_0 = b\sqrt{N_s}$ (dove b è la lunghezza del segmento nella configurazione non deformata) [1].

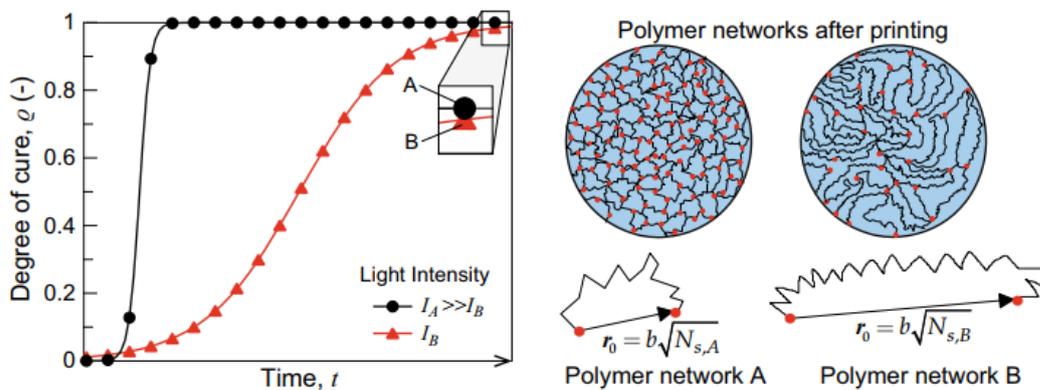


Figura 33: Effetti della velocità di fotopolimerizzazione sui reticoli polimerici [1]

Altri studi si sono invece concentrati in particolare sugli effetti dell'orientamento dello strato sulla resistenza a trazione, dimostrando che anche nella tecnologia VP si produce una certa anisotropia. Nonostante l'anisotropia risultante nel pezzo finale sia molto ridotta rispetto alla FDM (tanto che il materiale prodotto per VP viene sovente considerato come isotropo), l'adesione del materiale tra strati successivi è generalmente più debole dell'adesione del materiale all'interno di un singolo strato. Sono state infatti riscontrate variazioni tra il 5 ed il 10% del modulo elastico e della resistenza a trazione per diversi orientamenti, si è però concluso che si tratta di un'influenza minore sulle proprietà meccaniche dei componenti, rispetto ad altri fattori come il layer thickness [1].

4.3.1. Modelli legati alla fotopolimerizzazione: introduzione

Segue ora un approfondimento sul processo chimico-fisico di polimerizzazione indotta dalla luce. Come già preannunciato si tratta di un processo comune sia per la SLA che per la DLP, nonché per tutte le varie tecnologie di fotopolimerizzazione. Attualmente esistono modelli teorici che approfondiscono anche il processo chimico-fisico coinvolto nella SLA, sono basati ad esempio sulla teoria cinetica della fotopolimerizzazione e consentono l'identificazione dei parametri di processo più critici per questo aspetto e la determinazione di come questi possono essere correlati al comportamento meccanico della parte prodotta. Tra questi vi sono l'intensità della luce, il tempo di polimerizzazione, la profondità di polimerizzazione e molti altri [1].

La fotopolimerizzazione si basa sostanzialmente su una reazione chimico-fisica in cui una luce UV innesca la produzione di specie altamente reattive che daranno il via alla polimerizzazione, reagendo con le molecole monomeriche o oligomeriche e attivandone i gruppi funzionali. Questi propagheranno la reazione legandosi ad altre molecole simili, fino alla polimerizzazione completa (a livello teorico). Il processo viene arrestato con le reazioni di terminazione, nelle quali due specie attive (come due gruppi funzionali) reagiscono tra loro per formare una catena polimerica morta. Nelle equazioni sottostanti è riportato un semplice schema di reazione (nel caso in cui le specie attive siano radicaliche), mentre in figura 32 è illustrato il processo di fotopolimerizzazione [1].

- Decomposizione del fotoiniziatore: $\beta \xrightarrow{k_d} 2R^\cdot$
- Avvio della catena polimerica: $R^\cdot + M \xrightarrow{k_p} P^\cdot$
- Propagazione della catena polimerica: $P^\cdot + M \xrightarrow{k_p} P^\cdot$
- Reazione di terminazione: $\left\{ \begin{array}{l} P^\cdot + P^\cdot \xrightarrow{k_t} P_{\text{dead}} \\ P^\cdot + R^\cdot \xrightarrow{k_t} P_{\text{dead}} \end{array} \right.$

Equazione 3: Schema di reazione della fotopolimerizzazione [1]

Dove:

- β = fotoiniziatore integro
- R^\cdot = radicale prodotto dal fotoiniziatore, per effetto della radiazione UV
- P^\cdot = catena polimerica in formazione, con radicale terminale
- M = monomero
- k_d, k_p, k_t = costanti cinetiche di reazione

È necessario introdurre anche il grado di polimerizzazione (q) che rappresenta la percentuale di monomero che ha reagito e si è convertita in polimero. Nella fase iniziale del processo (ovvero quando nella vasca è presente solo liquido), il grado di polimerizzazione è $q = 0$. Man mano poi che la reazione procede, le catene crescono e q aumenta nel tempo [1]. Teoricamente a reazione completa q è uguale a 1, ma nella pratica non raggiunge mai questo valore poiché rimarrà sempre una piccola percentuale di monomero non reagito, per cui si avrà sempre la condizione $0 < q < 1$.

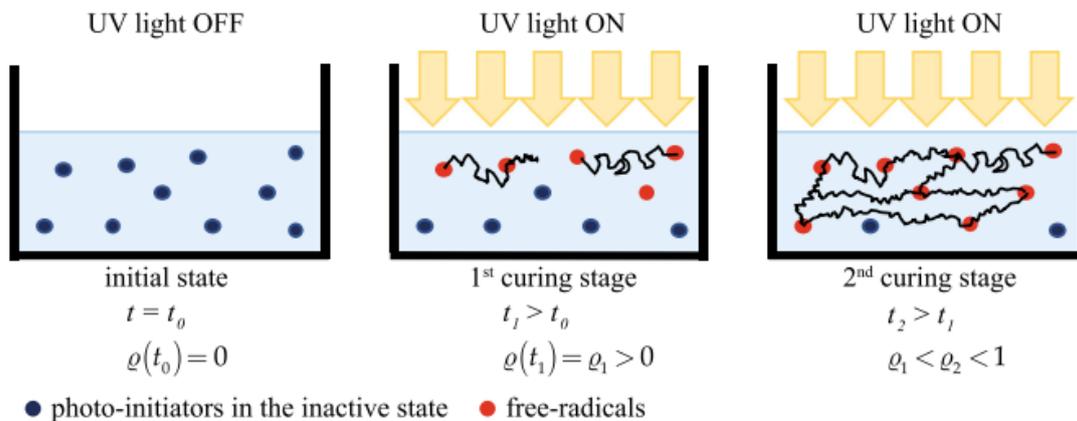


Figura 34: Illustrazione del processo di fotopolimerizzazione (t indica il tempo) [1]

Il grado di polimerizzazione finale del pezzo, come si è visto, ha un'influenza molto pesante sul comportamento meccanico del componente stampato. I primi modelli sviluppati hanno analizzato il problema da un punto di vista energetico, assumendo che il curing stage inizi solo al raggiungimento di un valore critico di energia, parametro che dipende dal materiale. In altre parole, si presume che la resina sia polimerizzata (ovvero che la rete polimerica si sia formata) quando l'energia irradiata su di essa raggiunge un certo valore di soglia. Più recentemente gli studi si sono concentrati sul descrivere la reazione di fotopolimerizzazione da un punto di vista cinetico, al fine di costruire una funzione che prevedesse l'evolversi del parametro di curing nel tempo [1]. Questo parametro di fatto non è altro che il grado di polimerizzazione, espresso nella funzione $\varrho = \varrho(t)$. Nella tabella 4 è presente un elenco dei modelli che sono stati sviluppati nel corso degli anni per questa classe di AM.

A differenza dei modelli energetici, gli approcci cinetici sono in grado di distinguere diversi gradi di polimerizzazione a diversi stadi della reazione. Questa conoscenza permette di prevedere con maggiore precisione le prestazioni meccaniche del componente. Per valutare il grado di polimerizzazione è necessario risolvere diverse equazioni alle derivate parziali, le quali descrivono l'evoluzione (nel tempo e/o nello spazio a seconda del modello) di una o più variabili relative ai reagenti coinvolte nel processo di polimerizzazione. Questo approccio ha una forte componente empirica, dato che per essere risolto richiede tipicamente un gran numero di parametri, generalmente ottenuti dall'adattamento di dati sperimentali. Questo modello è quindi spesso inapplicabile e poco utili ai fini ingegneristici. Un approccio fenomenologico può rappresentare una soluzione, poiché semplifica la simulazione del processo descrivendo l'intero fenomeno di polimerizzazione. Richiede un numero di parametri molto più limitato e può quindi essere utilizzato in applicazioni ingegneristiche. Tutte le reazioni riportate nelle equazioni viste in precedenza vengono riassunte in un'unica equazione differenziale [1]:

$$\frac{d\rho}{dt} = K_p(T)f(\varrho)$$

Equazione 4: Equazione generale di un approccio fenomenologico [1]

- K_p = costante di velocità, dipende dalle specie chimiche coinvolte
- f = funzione del grado di polimerizzazione

Tabella 4: Principali modelli teorici realizzati per la previsione del processo di fotopolimerizzazione [1]

Cure model	Year	Kinetic type	Solution method	q -dependence	Mechanical parameters
Energetic	1996	–	Analytical	–	–
Energetic	1998	–	Analytical	–	–
Kinetic	2001	Mechanistic	Differential	$q(\Omega, t)$	–
Kinetic	2004	Mechanistic	Differential	$q(\Omega, t, T)$	–
Kinetic	2005	Mechanistic	Differential	$q(\Omega, t)$	–
Kinetic	2007	Phenomenological	Differential	$q(\Omega, t, T)$	–
Kinetic	2008	Phenomenological	Differential	$q(\Omega, t)$	–
Kinetic	2009	Phenomenological	Differential	$q(\Omega, t)$	–
Kinetic	2018	Mechanistic	Differential	$q(\Omega, t)$	$\sigma - \varepsilon$
Kinetic	2019	Mechanistic	Differential	$q(t)$	–
Kinetic	2019	Mechanistic	Differential	$q(t)$	σ_y
Kinetic	2019	Phenomenological	Analytical	$q(\Omega, t, T)$	σ_y

Verranno di seguito trattati, a titolo di esempio, un modello di tipo meccanicistico ed uno di tipo fenomenologico, in modo da discernere le differenze tra di essi in termini di complessità e quantità di parametri richiesti.

4.3.2. Modello cinetico meccanicistico puntuale

Questo modello è uno dei più recenti. È stato proposto da Anastasio et al. nel 2019 ed utilizza il seguente insieme di equazioni differenziali per descrivere lo schema di reazione mostrato in precedenza (equazione 3) [1].

- $\frac{d[\beta]}{dt} = -k_d[\beta]$
- $\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M][R\cdot] - k_p[M][P\cdot]$
- $\frac{d[P_{dead}]}{dt} = k_t[P\cdot]^2 - k_t[P\cdot][R\cdot]$
- $\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2\bar{f}k_d[\beta] - k_p[M][R\cdot] - k_p[P\cdot][R\cdot]$
- $\frac{d[P\cdot]}{dt} = k_p[M][R\cdot] - k_t[P\cdot][R\cdot] - 2k_t[P\cdot]^2$

Equazione 5: Equazioni differenziali per descrivere la fotopolimerizzazione, secondo il modello cinetico meccanicistico puntuale [1]

Per risolvere queste equazioni differenziali è necessario determinare le costanti di velocità di reazione k_d , k_p , k_t ed il parametro \bar{f} che sta ad indicare l'efficienza dell'iniziatore. Si può notare come il grado di polimerizzazione non appaia esplicitamente nel sistema, in quanto per la sua valutazione è necessario risolvere il problema relativo alla conversione del monomero, in base alla sua concentrazione in funzione del tempo, attraverso la seguente relazione:

$$q(t) = 1 - \frac{[M(t)]}{[M(t=0)]}$$

Equazione 6: Relazione di conversione del monomero [1]

La valutazione delle costanti cinetiche di reazione coinvolte è un aspetto particolarmente critico di questo modello. Il tasso di decomposizione del fotoiniziatore k_d viene valutato attraverso una forma modificata della legge di Beer – Lambert, poiché è la radiazione luminosa a fornire l'energia specificatamente necessaria all'attivazione dei radicali liberi. Le costanti della velocità di propagazione e terminazione k_p e k_t dipendono dal grado di polimerizzazione in quanto sono dipendenti dalla diffusione delle specie chimiche coinvolte. Tale diffusione però diminuisce notevolmente man mano che le catene polimeriche crescono e si ramificano (di fatto aumenta la viscosità). Inoltre, l'efficienza dell'iniziatore diminuisce con l'aumento del grado di curing, a causa della ricombinazione dei radicali liberi [1].

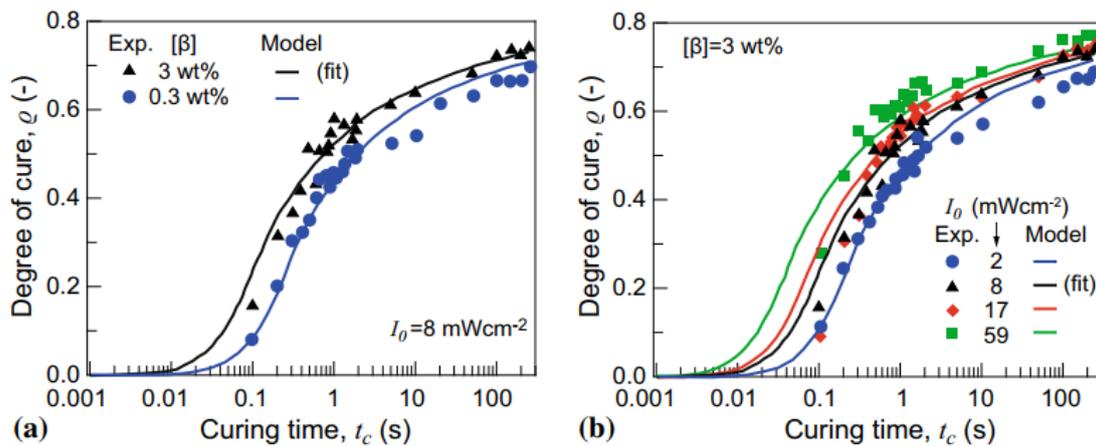
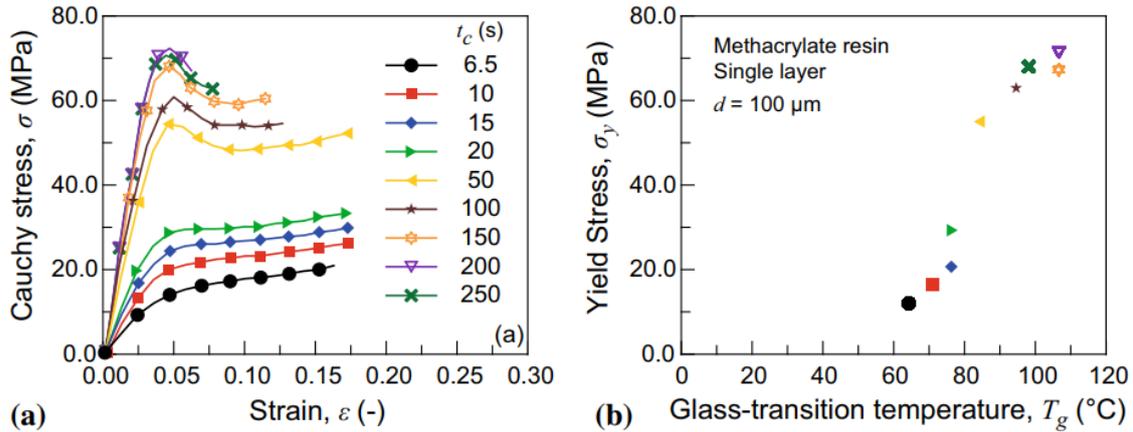


Figura 35: Grafici rappresentanti il grado di polimerizzazione in funzione del tempo, fitting sperimentale e previsione teorica del modello: a) per diverse concentrazioni di fotoiniziatori. b) per diverse intensità di luce [1]

La figura 35 soprastante illustra l'influenza sulla cinetica della fotopolimerizzazione della concentrazione iniziale di fotoiniziatore e dell'intensità di luce, mostrando dati sperimentali e previsioni del modello. Si può notare come ad una data intensità luminosa il grado di polimerizzazione sia maggiore per concentrazioni più elevate dell'iniziatore. Fissando invece la concentrazione si ottiene un aumento del grado di polimerizzazione all'aumentare dell'intensità della luce. In figura 36 è invece mostrato l'effetto del tempo di indurimento t_c sulle proprietà meccaniche dei pezzi finali. Tutti i campioni sono stati realizzati con gli stessi parametri di processo e testati a temperatura ambiente ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$). Come era prevedibile, il materiale mostra un comportamento elastomerico per tempi di indurimento più brevi, mentre si comporta come un polimero vetroso per t_c e gradi di polimerizzazione più elevati. I valori corrispondenti allo sforzo di snervamento sono espressi in funzione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) misurata tramite un'analisi dinamo-meccanica (DMA) [1].



+

Figura 36: a) Grafico stress-deformazione di provini stampati con diversi tempi di polimerizzazione. b) Carico di snervamento in funzione della T_g misurata per ogni campione testato in (a) [1]

Il modello deve prevedere anche la valutazione della dipendenza del carico di snervamento, dalla velocità e dalla temperatura di reazione. Si utilizza a questo scopo l'equazione di Eyring sottostante.

$$\sigma_y(\dot{\epsilon}, T) = \frac{k_b T}{V^*} \sinh^{-1} \left[\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \right]$$

Equazione 7: Equazione di Eyring [1]

Dove V^* indica il volume di attivazione della fotopolimerizzazione ed $\dot{\epsilon}_0$ indica il fattore di velocità assunto da questo modello. Tale fattore è correlato all'intensità della luce, la quale può essere determinata dal fitting sperimentale delle curve sforzo-deformazione registrate a temperatura ambiente [1].

In figura 37 sono invece illustrati i risultati del fitting sperimentali e della previsione del modello, per provini polimerizzati a diverse intensità di luce e con il massimo di curing ($t_c = 200$ s). A temperatura ambiente la tensione di snervamento risulta essere maggiore applicando intensità luminose più elevate. Tuttavia, la tendenza si inverte quando gli stessi provini vengono testati a temperature diverse ma ugualmente distanti dalla transizione vetrosa ($\Delta T_g = 66$ °C). Questo comportamento indica l'influenza della T_g e la sua relazione con la cinetica della polimerizzazione. Per tempi di polimerizzazione più brevi la transizione vetrosa avviene a temperatura più bassa, ciò si riflette poi nel comportamento simile ad un elastomero, osservato in figura 36 a temperatura ambiente. Si evidenzia inoltre come aumentando l'intensità della luce UV, aumenta anche la T_g , il che spiega l'effetto sul carico di snervamento mostrato in figura 37 [1].

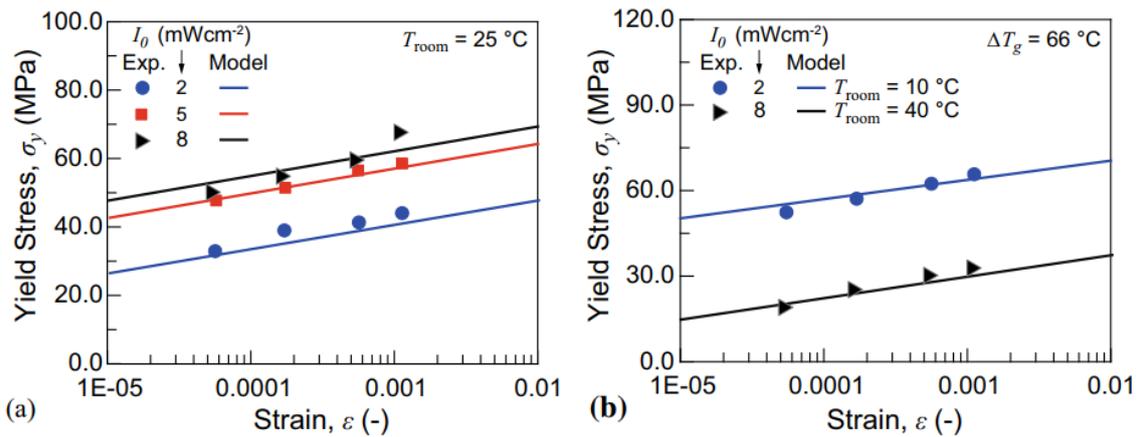


Figura 37: a) Resistenza allo snervamento di provini realizzati con il massimo grado di curing a diverse intensità di luce, testati alla stessa temperatura ambiente e b) testati a temperature diverse [1]

Il risultato ottenuto da questo modello suggerisce però che non è possibile trovare una correlazione unica tra la T_g e il comportamento meccanico. I modelli che legano la risposta meccanica di un materiale polimerico alla distanza della temperatura di analisi dalla T_g suggeriscono che la risposta dovrebbe essere la stessa per i due casi. La discrepanza ottenuta potrebbe dipendere dalle diverse microstrutture dei materiali, creatasi facendo avvenire la polimerizzazione a diverse intensità luminose. Questo fatto, insieme alle criticità nell'ottenere relazioni dirette tra il grado di polimerizzazione e le curve sforzo-deformazione, evidenzia i limiti di questo modello nel prevedere il comportamento meccanico, attraverso approcci che trascurano il ruolo della microstruttura nel processo di fotopolimerizzazione. In particolare, il modello non è in grado di prevedere il diverso comportamento meccanico osservato tra stati gommosi e vetrosi, che si manifesta a seconda dei parametri di processo adottati [1].

4.3.3. Modello cinetico fenomenologico

Si tratta anche in questo caso di un modello messo a punto molto di recente (2019) da Yang e Zhao. Questo approccio mette in relazione il grado di polimerizzazione con le proprietà meccaniche dei componenti stampati, descrivendo analiticamente il processo di fotopolimerizzazione caratterizzato dalla proiezione diretta dell'immagine di uno strato (da ciò si evince come il modello in questione sia più specificatamente sviluppato per un macchinario di tipo DLP, ciò non toglie che esistano anche modelli simili maggiormente dedicati alla SLA). Il modello considera due tipologie di scenari produttivi, entrambi illustrati in figura 38. nel primo (in figura 38a), la profondità del liquido precursore è maggiore dello spessore del pezzo in costruzione ($h_r \geq h$), mentre nel secondo scenario ($h_r < h$) una porzione della parte stampata supera il liquido durante il processo di fabbricazione (in figura 38b). La differenza importante tra i due sta nell'assunzione che uno strato stampato subisca un'ulteriore polimerizzazione quando si trova all'interno del liquido fotosensibile (gli strati già creati possono ancora essere leggermente colpiti dalla luce che penetra attraverso il nuovo strato fresco): nel primo scenario tutti gli strati già stampati vengono polimerizzati continuamente durante la fabbricazione, mentre nel secondo questo vale solo per la parte sommersa e gli strati emersi dal liquido non verranno più polimerizzati. Viene di seguito riportata a titolo di esempio la descrizione analitica del modello per il primo scenario [1].

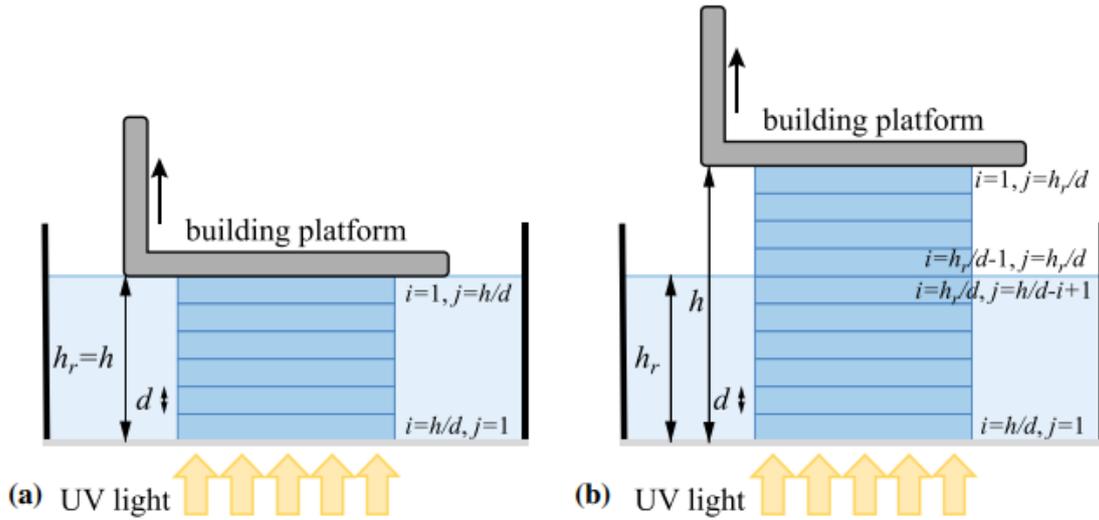


Figura 38: Illustrazione schematica di un processo DLP nel caso in cui la profondità del liquido precursore sia (a) maggiore o (b) minore dello spessore del pezzo in costruzione [1]

Nella situazione in figura 38a, il grado di polimerizzazione per un i -esimo strato, quando inizia a polimerizzare per la j -esima volta, può essere valutato dalla seguente espressione cinetica fenomenologica:

$$q_i^j(d, \theta) = t_{ci}^j \left\{ K_{P,0} I_i^{jp} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_i^j(d, \theta)}\right) [\beta]_i^{jq} q_i^j(d, \theta)^m [1 - q_i^j(d, \theta)]^n \right\}$$

Equazione 8: Espressione cinetica fenomenologica per determinare il q di uno strato i al j -esimo irradiazione [1]

- $j = \frac{h}{d} - i + 1$
- h = altezza totale della parte attualmente stampata
- d = altezza di uno strato
- $K_{P,0}$ = fattore pre-esponenziale della costante di velocità
- θ = angolo di stratificazione tra la direzione di costruzione e il vettore normale alla superficie
- p, q, m, n = parametri del modello relativi al tipo di resina, alle condizioni ambientali, ecc.

i parametri del modello sono determinati dal miglior adattamento dei risultati ottenuti sperimentalmente. In questo modello agli effetti controllati dalla diffusione vengono trascurati, esistono però altri modelli di tipo fenomenologico (come il modello cinetico fenomenologico foto-termico accoppiato) che invece tengono conto anche dei meccanismi diffusivi [1]. Si assume che la concentrazione dei fotoiniziatori diminuisca inversamente al grado di polimerizzazione:

- $[\beta]_i^j = [\beta_0]$ per $j = 1$
- $[\beta]_i^j = [\beta]_i^{j-1} [1 - q_i^{j-1}(d, \theta)]$ per $j \geq 2$

Equazione 9: Condizioni relative alla concentrazione di fotoiniziatore [1]

Si arriva quindi alla stima del grado di polimerizzazione del componente, utilizzando la polimerizzazione di ogni singolo strato e da qui la polimerizzazione media dei vari strati:

$$\varrho(d, \theta) = \sum_{i=1}^{h/d-i+1} \varrho_i^j(d, \theta)$$

Equazione 10: Grado di polimerizzazione di un singolo strato [1]

$$\varrho(d, \theta) = \frac{\sum_{i=1}^{h/d} \varrho_i(d, \theta)}{h/d}$$

Equazione 11: Grado di polimerizzazione medio dei vari strati [1]

Si può notare come questo modello cinetico fenomenologico sia in grado di stimare l'evoluzione di ϱ mediante concetti fisici. Va tuttavia considerato che la descrizione del comportamento meccanico del pezzo finale viene ancora effettuata tramite adattamento sperimentale [1]. Il modello propone infatti un'espressione empirica del carico di rottura, ottenuta attraverso un adattamento di curve sforzo-deformazione:

$$\sigma_U = c_1 \exp(c_2 \varrho)$$

Equazione 12: Espressione empirica del carico di rottura [1]

- c_1, c_2 = parametri di fitting sperimentale
- σ_U = carico di rottura

4.4. Materie prime utilizzate nella VP

I liquidi precursori, anche detti pre-polimeri o resine fotosensibili, utilizzate principalmente dalle tecniche SLA e DLP sono costituiti da fotoiniziatori, monomeri, oligomeri e additivi, come già enunciato in precedenza. La fotopolimerizzazione a fotone singolo può avvenire tramite la formazione di radicali liberi o di ioni (principalmente cationi), il centro attivo sulla specie chimica in propagazione (ovvero la catena polimerica che si sta formando) è determinato dalle specie reattive generate dai fotoiniziatori dopo che questi assorbono la radiazione UV (il processo di decomposizione dei fotoiniziatori è di fatto una forma di rilascio di energia). I fotoiniziatori per la polimerizzazione mediante radicali liberi seguono le reazioni di Norrish: sono molecole singole che subiscono la scissione del legame omolitico per formare due frammenti radicali (reazione di Norrish di Tipo-I), o un radicale fotoiniziatore e un radicale co-iniziatore (Norrish Tipo-II). Tra i tipici fotoiniziatori che seguono reazioni di Norrish vi sono gli acetofenoni e gli ossidi di acilfosfina (tipo I) oppure i benzofenoni e i tioantoni (tipo II). I fotoiniziatori cationici invece sono tipicamente sali di iodonio e solfonio, i quali quando irradiati producono specie acide forti di solito sotto forma di MX_nH (M e X sono rispettivamente metallo e alogenuro). la carica positiva sui siti attivi conferisce agli anioni una lieve nucleofilia, prevenendo così reazioni di terminazione indesiderate [3]. In figura 39 vi sono le formule di struttura di un fotoiniziatore per ogni tipologia appena citata.

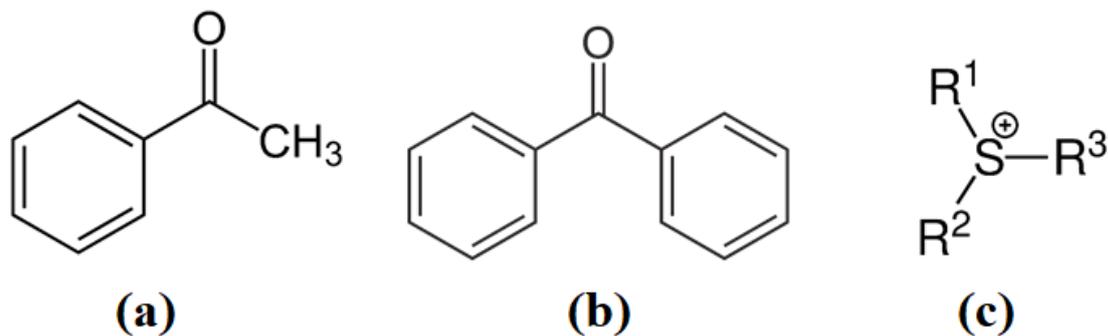


Figura 39: Formule chimiche di fotoiniziatori di tipo a) radicalico Norrish I (acetofenone), b) Norrish II (benzofenone) e c) cationico (ione solfonio) [28][29]

I monomeri possono avere uno o più gruppi funzionali (mono-, di-, tri- e tetra-funzionali per esempio) che influenzano la velocità di polimerizzazione, la densità di reticolazione e quindi le proprietà della parte finale. Per la fotopolimerizzazione radicalica i monomeri hanno tipicamente il gruppo funzionale vinilico e sono solitamente basati su acrilati (formula in figura 40 a sinistra), essendo questi molto reattivi e con un'ampia disponibilità commerciale. Sono citati a titolo di esempio l'acrilato di uretano, acrilato di bisfenolo A (BPA) e polietilenglicole (PEG) acrilato. I monomeri acrilati presentano però degli svantaggi: restringimento elevato durante la polimerizzazione e sensibilità all'ossigeno. Tali problemi possono essere ridotti utilizzando invece sistemi tiolo-ene.

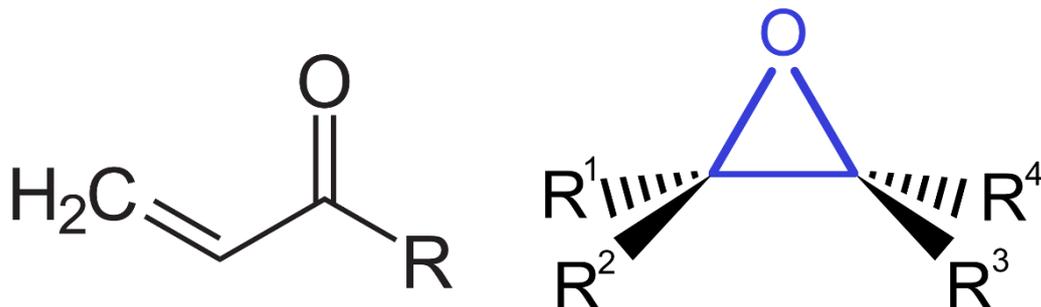


Figura 40: Formula chimica generale di un acrilato (sinistra) e di un epossido (destra) [29]

Nel caso della fotopolimerizzazione cationica si utilizzano comunemente i monomeri contenenti epossidi (formula in figura 40 a destra) e gruppi funzionali di etere vinilico. Gli epossidi cicloalifatici sono attualmente i più utilizzati nelle industrie poiché hanno il tasso di polimerizzazione più veloce tra gli epossidi. Tra questi trovano largo impiego il BPA diglicidil etero ed il trimetilolpropano triglicidil etero. Gli eteri vinilici vengono solitamente utilizzati insieme agli epossidi per ottenere un effetto sinergico ed aumentare le loro reattività e velocità di polimerizzazione. Le resine epossidiche sono già note per le loro buone proprietà meccaniche, il basso ritiro e la ridotta deformazione durante la polimerizzazione post-gelificazione. Ma le vie di fotopolimerizzazione sia radicale che cationica presentano propri vantaggi, i quali possono essere incorporati in particolari resine fotosensibili a doppia polimerizzazione (Acrilato / epossido) che polimerizzano appunto attraverso entrambi i percorsi. Tali resine beneficiano di un'elevata reattività, un'elevata resistenza del green e un basso ritiro da polimerizzazione [3].

Gli oligomeri, anche noti come prepolimeri, sono una forma intermedia tra i polimeri ed i monomeri. Hanno peso molecolare molto più alto di questi ultimi e presentano maggiori funzionalità e gruppi più voluminosi (ne risente molto la viscosità, la quale è decisamente maggiore). Tutto ciò influenza la loro densità di reticolazione e la velocità di polimerizzazione. Ne risentono molto anche le caratteristiche della parte finale come tenacità, resistenza a trazione, adesione e finitura superficiale. Spesso si utilizza non un solo tipo di oligomero ma una combinazione di oligomeri diversi, così da conferire alla parte finale proprietà diverse [3].

Un altro componente fondamentale della miscela fotosensibile sono gli additivi. Questi vengono aggiunti per migliorare le prestazioni delle resine. Possono essere ad esempio Inibitori o ritardanti, necessari per controllare la profondità di penetrazione (della radiazione nel liquido), il tempo di gelificazione e per limitare gli effetti negativi della luce riflessa. Tipiche sostanze chimiche con questi scopi sono i chinoni, i fenoli stericamente impediti o semplicemente l'ossigeno. I sensibilizzanti sono invece sostanze chimiche con elevato assorbimento alla lunghezza d'onda della radiazione utilizzata, vengono perciò impiegati per promuovere la formazione di specie attive dai fotoiniziatori. In fine vi sono i solventi, che funzionano come diluenti per alterare la viscosità della resina e favorire il trasferimento del calore generato durante la polimerizzazione [3].

4.5. Requisiti del liquido precursore

Oltre alle già citate caratteristiche e funzioni dei vari componenti della miscela iniziale, è opportuno analizzare anche nell'aspetto più generale quali problematiche e requisiti di processo coinvolgono tale liquido. Un aspetto critico è in primo luogo la cinetica di polimerizzazione. La velocità con cui le catene si formano deve essere sufficiente a garantire una rapida fabbricazione delle parti, ma anche moderata a tal punto da permettere l'adeguata adesione dell'interstrato. La cinetica è influenzata dal grado di funzionalità (dato dai gruppi funzionali sui monomeri e da come questi interagiscono con le specie attive in circolazione), dagli effetti sterici e dalla stabilità dei centri attivi radicalici o cationici (anch'essi relativi ai gruppi funzionali) oltre che dal percorso di polimerizzazione. Per ottenere un tasso di polimerizzazione più elevato sono necessari un più alto grado di funzionalità e centri attivi più instabili e meno stericamente impediti. I radicali di monomeri acrilati presentano un ingombro sterico minore e sono meno stabili rispetto, ad esempio, ai radicali di metacrilato [3].

Un'altra considerazione importante per i processi VP è la profondità di polimerizzazione C_d . È necessario che questa sia sufficiente per evitare tempi di fabbricazione eccessivi, ma anche abbastanza ridotta da consentire un controllo accurato del processo e ridurre la polimerizzazione eccessiva, al fine di garantire una maggiore risoluzione della parte. La profondità di polimerizzazione è correlata alla profondità di penetrazione D_p (citata in precedenza) della radiazione nella resina, tale correlazione è espressa mediante la seguente equazione semiempirica basata sulla legge di Beer-Lambert [3].

$$C_d = D_p \ln \frac{E}{E_C}$$

Equazione 13: Correlazione semiempirica tra profondità di polimerizzazione (C_d) e quella di penetrazione (D_p) [3]

- E = esposizione alla luce espressa in $J\ m^{-2}$
- E_c = esposizione critica alla quale inizia a verificarsi la gelificazione

D_p è definita come la profondità alla quale l'irradiazione si riduce di $1/e$, ed è influenzata dalle proprietà ottiche della resina come l'assorbimento, la trasmissione, la riflessione e la diffusione. Ogni formulazione di resina presenta un'esposizione critica intrinseca costante. Sfruttando questo fatto insieme alla precedente relazione (equazione 13) è possibile tracciare un grafico di C_d rispetto a E , producendo una curva di lavoro da utilizzare per determinare i parametri di elaborazione vitali per la VP [3].

La viscosità delle resine è un altro parametro fondamentale, che influenza le condizioni di lavorazione e le proprietà del pezzo. Non deve essere troppo elevata da impedire la diffusione uniforme sulla piattaforma di costruzione. La μ corretta dovrebbe stare in un range compreso tra $0,1$ e $10\ Pa \cdot s$, ad impattare maggiormente su di essa sono gli entanglement tra le catene, il peso molecolare e l'architettura molecolare dei monomeri e soprattutto degli oligomeri. Quelli a basso peso molecolare di solito causano un minor numero di intrecci inter-catena e forniscono quindi una viscosità più bassa, ciò consente loro di essere utilizzati direttamente per i processi VP. Tuttavia, questo può portare a strutture reticolate con basse temperature di transizione vetrosa e quindi scarse proprietà meccaniche. Gli oligomeri con peso molecolare e grado di funzionalità più elevati sono preferibili per ottenere un'alta reticolazione della parte finale, ma tendono ad essere troppo viscosi. Questo rende necessario l'uso di un diluente, solitamente sotto forma di monomeri. Per diminuire la μ è anche possibile trattare le resine a temperature più elevate, ma questa soluzione è limitata alle formulazioni che non subiscono degradazione termica. Non è solamente la viscosità ad influire sulla diffusione di una resina. Un contributo importante è dato anche dalla sua tensione superficiale. Se questa è troppo elevata può causare difficoltà nell'ottenimento di una diffusione regolare della resina sugli strati stampati, risultando in una scarsa stampabilità e quindi scarsa qualità delle parti stampate [3]. I requisiti critici per la VP (e anche per la tecnica a getto di materiale, qui non trattata) sono riassunti nella Figura 41.

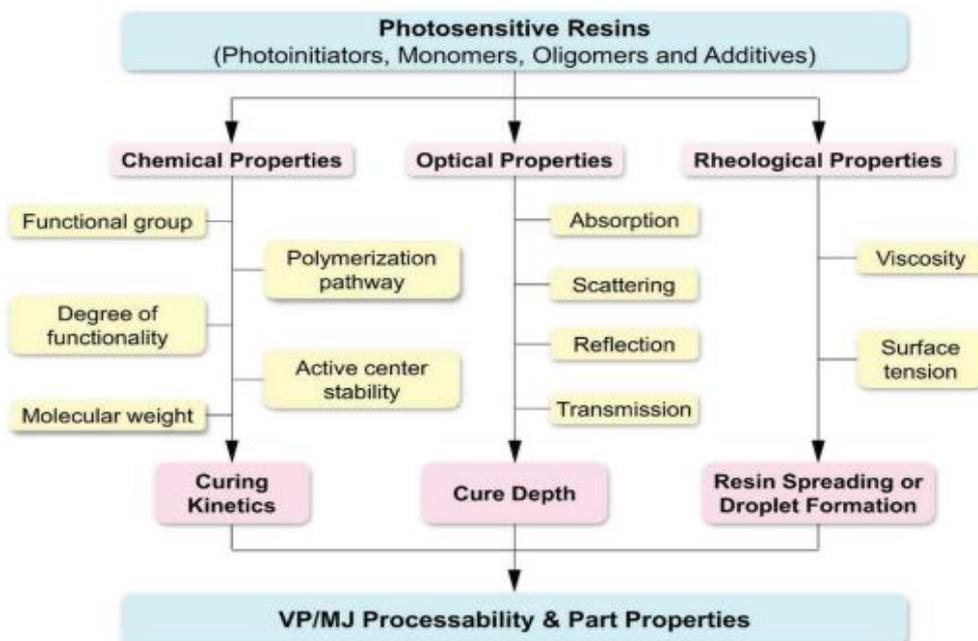


Figura 41: Requisiti delle resine fotosensibili nei processi VP e MJ [3]

4.6. Materiali prodotti dalla VP

A differenza delle tecnologie di stampa 3D FDM ed SLS, la VP non utilizza polimeri già formati lavorandoli per produrre un oggetto, ma fabbrica i pezzi producendo direttamente il materiale polimerico (o composito a matrice polimerica) mediante la reazione di fotopolimerizzazione e con le modalità discusse nelle sezioni precedenti del capitolo dedicato a questa tecnologia. Ciò implica che dopo la trattazione del liquido precursore è necessario dedicare una sezione a sé stante per discutere dei materiali che da esso vengono prodotti. Nonostante l'AM a fotopolimerizzazione sia stata inventata ormai più di trenta anni fa, la ricerca sullo sviluppo di nuove resine da produrre per VP rimane molto attiva. Per esempio, gli studi più recenti si sono concentrati sui polimeri biocompatibili e a memoria di forma e sui multimateriali digitali [3]. La prima tipologia di materiali che sarà trattata in questa sezione sono quindi le resine pure.

4.6.1. Resine pure standard



Figura 42: Esempio di oggetti prodotti in resina metacrilica (sopra) ed altri prodotti in una particolare resina elastomerica (sotto) [30]

Esistono molte tipologie di resine prodotte con queste tecnologie, in quanto partendo da monomeri a base acrilica o epossidica (o entrambe) è possibile ottenere le più svariate formulazioni. Per rispondere alle esigenze di mercato, spesso già fidelizzato nell'uso dei polimeri più tradizionali, molte formulazioni sono studiate con lo scopo di ottenere materiali con caratteristiche simili a quelle di tali polimeri, e quindi le caratteristiche più svariate (immagine in figura 42).

Vi sono resine che permettono di imitare le caratteristiche del polipropilene, hanno un aspetto traslucido e presentano proprietà meccaniche paragonabili a questo polimero come una buona resistenza agli urti e durezza, nonché un elevato allungamento a rottura. Sono materiali ideali per una vasta gamma di applicazioni, come ad esempio componenti automobilistici, telai per elettronica e insieme con giunzione a scatto [31]. Altre resine si avvicinano invece alla versatilità dell'ABS, sono quindi resilienti e con buone qualità delle superfici e proprietà termiche, presentano una tenacità e resistenza a trazione maggiore rispetto alle precedenti. Sono ideali per le applicazioni che richiedono parti estremamente dettagliate e modelli concettuali durevoli, gli impieghi principali comprendono rotor, condutture e connettori, telai per il settore automobilistico, insieme per cruscotti e modelli high-end sottoposti a finitura [31]. Questi materiali possono avere un aspetto traslucido o una colorazione bianca intensa (per l'appunto, il nome commerciale di una di queste è ProtoGen White, fornita dalla Materialise) ma ve ne sono alcuni che sono appositamente studiati per la pigmentazione (come la denominata Color Kit, fornita dalla Energy Group), I pigmenti colorati vengono miscelati con la resina base per ottenere prodotti colorati più rapidamente e senza la necessità di pitturazione successiva [32].

Molte resine presentano invece una struttura molto amorfa che ne conferisce elevata trasparenza. Alcune di queste si avvicinano alle proprietà meccaniche del policarbonato o del PBT e sono idonee alle tipiche applicazioni dei tecnopolimeri, ma è possibile produrre anche resine con le caratteristiche meccaniche di un elastomero (figura 39 in basso) come la denominata Elastic 50A fornita dalla Energy Group, le cui proprietà si avvicinano molto a quelle del silicone. Gli oggetti stampati con questa resina si possono piegare, tirare e comprimere e recuperano velocemente la forma originale. Un'altra resina con caratteristiche elastomeriche, fornita anch'essa dalla medesima azienda, è la resina Flexible 80A, adatta a simulare la flessibilità ad esempio del TPU. È ideale per produrre parti che sopportano piegamenti, flessione e compressione, anche in cicli ripetuti [32].

4.6.2. Resine biocompatibili

Vengono di seguito approfondite, a titolo di esempio, le resine idonee ad applicazioni in cui è richiesta una particolare biocompatibilità, come le applicazioni biomediche. Si tratta di un campo d'applicazione molto importante per i materiali stampati per VP e nel quale la ricerca è tutt'ora molto attiva. La stampa 3D per VP ha un grande potenziale per applicazioni biomediche grazie all'alta risoluzione, dimensione dei pori controllata e architettura ottenibile nei pezzi con essa prodotti (esempio in figura 43a, 43d), superiori anche alle altre tecniche di 3D printing come la FDM. La tecnologia VP dispone anche di un'ampia varietà di resine biocompatibili (riassunte in tabella 5). Le applicazioni variano a seconda che si debba realizzare uno scaffold di un tessuto molle o duro (come quelli in figura 43e, 43h) oppure dispositivi e impianti protesici. Nello sviluppo di liquidi precursori per applicazioni biomedicali, deve essere considerata l'idoneità di tutti i componenti, nonché i loro effetti sulla biodegradabilità e sulle proprietà meccaniche delle parti finali, ma soprattutto sulla biocompatibilità [3].

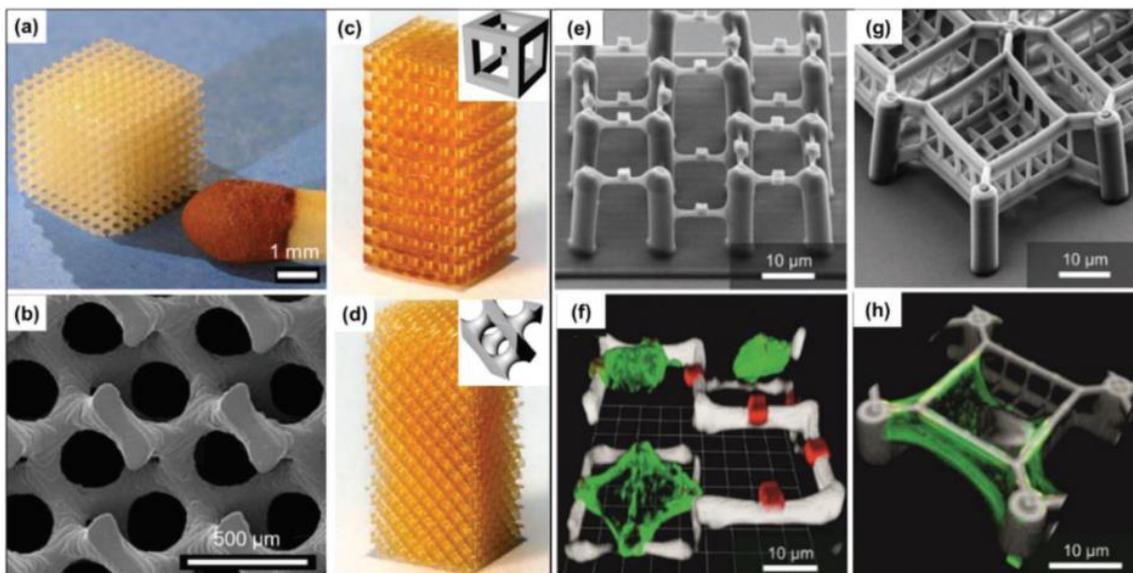


Figura 43: Scaffold per applicazioni biomediche stampati per DLP, con diverse architetture: a, b) gyroid, c) cube, d) diamond [3].

Qualsiasi resina destinata alla fabbricazione di impianti biomedici deve tassativamente essere biocompatibile, pertanto non deve essere citotossica o mutagena. Le cellule devono essere in grado di aderire, funzionare normalmente e proliferare su queste strutture. La citotossicità è un problema che riguarda soprattutto i fotoiniziatori e generalmente aumenta con la loro concentrazione. Tuttavia, una concentrazione troppo bassa di fotoiniziatori porterebbe ad un tasso di polimerizzazione troppo lento. È necessario quindi considerare una concentrazione il più bassa possibile ma equilibrata in modo da permettere comunque la corretta polimerizzazione. Una soluzione ancora migliore è l'utilizzo di appositi fotoiniziatori biocompatibili, come il sistema costituito da estere etilico dell'acido N, N-dimetilamminobenzoico e canforochinone che viene già comunemente usato per applicazioni dentali [3].

Per ridurre al minimo i problemi sopra menzionati si può anche cercare di sviluppare resine fotosensibili composte da un numero minore di componenti, eliminando ad esempio gli inibitori ed i solventi a base di diacrilato di PEG. I poliacrilati sono polimeri biocompatibili e sono tra i più prolifici e versatili utilizzati per applicazioni biomedicali. Tuttavia, i monomeri di acrilato e metacrilato utilizzati per produrli sono citotossici (anche se il metacrilato in misura minore), è quindi necessaria una polimerizzazione post-stampa per massimizzare il grado di polimerizzazione e convertire quindi i gruppi che non hanno reagito. Inoltre, le parti costruite vengono solitamente estratte con CO₂ supercritica prima di poter essere impiantata. Oltre alla citotossicità, anche la vitalità cellulare è una considerazione importante. Questa è fortemente influenzata dai gruppi funzionali nei monomeri, si è quindi fatto uno studio su di essi concludendo che le unità uretaniche e trimetilolpropano mostrano un'eccezionale biocompatibilità, specialmente per la fabbricazione di materiali ossei cellulari sostitutivi. Le resine biocompatibili di questo tipo possono anche essere utilizzate per produrre impianti medici con geometrie e proprietà fisiche su misura, come dispositivi di fissazione per fratture ossee, parti di protesi per anche o ginocchia artificiali, ma anche canali di guida nervosa e altri generi di protesi. [3]

Tabella 5: Resine biocompatibili e proprietà delle rispettive parti prodotte per VP [3]

Polymer		Biodegradability	Pore size ^{a)} [μm]	Modulus [MPa]		Shrinkage [%]	Application
				Tensile	Compressive		
Polyester	PPF	Yes	249–260	–	–	–	Cell culture
			200–800	–	16–47	–	Osteogenesis
			250	–	–	25	Osteogenesis
	PLA	Yes	390–540	–	63	14–16	Osteogenesis
			170–240	3300	–	–	Osteogenesis
			378–537	–	169–324	22	Tissue engineering
	PCL	Yes	350–550	6.7–15.4	–	0	Cell culture
	P(LA-co-EG-co-LA)	Yes	387–558	–	7.35	–	Cell culture
	P(LA-co-CL) ^{b)}	Yes	352–462	–	0.12	22	Tissue engineering
PCL/PEG/Chitosan		300	0.29–0.81	–	–	Cell culture	
PLA/NVP ^{c)}	Yes	240–350	1500–2100	–	16	Osteogenesis	
Polycarbonate	PTMC	Yes	300–415	–	0.12	18	Chondrogenesis
			309–407	–	3.1–4.2	21–31	Tissue engineering
			–	7.9	–	8	Angiogenesis
	PTMC/Gelatin	Yes	–	0.1–0.9	–	–	Cell culture
	Trimethylolpropane carbonate	–	–	10–100	–	–	Cell culture
	Polycarbonate-based polyurethane silicone	No	–	6.9	–	–	Angiogenesis
Polyether	PEG	No	–	137.9–153.5	–	6	Cell culture
	P(EG-co-depsipeptide)	Yes	–	0.03–0.38	–	–	Angiogenesis
	PEG/Chitosan	Yes	25–100	–	0.1–1.0	–	Chondrogenesis
	PEO/PEG	No	–	–	0.001	0.5	Chondrogenesis
	Polytetrahydrofuranether	No	–	5.7–27.5	–	–	Angiogenesis
Polyacrylate	Poly(BPA-co-IBA-co-IL) ^{d)}	No	100–200	18–25	–	–	Angiogenesis
Polypeptide	Gelatin	Yes	250–500	–	0.5–0.9	–	Tissue engineering
		Yes	90–120	0.0096	–	–	Angiogenesis

^{a)}Diameter of pores in the fabricated porous scaffolds; ^{b)}poly(D,L-lactide-co-ε-caprolactone); ^{c)}N-Vinyl-2-pyrrolidone; ^{d)}Poly(BPA ethoxylate diacrylate-lauryl acrylate-isobornyl acrylate).

Un'altra categoria di oggetti ad uso biomedico che possono essere prodotti da questa tecnologia sono i dispositivi temporanei, come i sistemi di somministrazione dei farmaci o gli scaffold di supporto per la rigenerazione dei tessuti. La biodegradabilità è una caratteristica essenziale per questi dispositivi, in quanto devono degradarsi all'interno del corpo. La reazione di biodegradazione più comune è l'idrolisi, i polimeri biodegradabili di solito contengono appunto legami idrolizzabili di estere, carbonato o ammidi lungo le loro catene. La grande maggioranza delle resine proposte per la VP erano basate su poli (propilene fumarato) (PPF), poli (trimetilene carbonato) (PTMC), poli (ε-caprolattone) (PCL) ed anche il più comune PLA. Più recentemente, sono state introdotte in questo campo anche le strutture di idrogel, basate su polimeri biodegradabili naturali o sintetici. I prodotti di degradazione dei polimeri biodegradati non dovrebbero presentare tossicità ed avere un effetto minimo o nullo sul corpo umano, tuttavia alcuni di essi (ad esempio, PCL) generano acidi liberi che possono causare infiammazione o necrosi dei tessuti se presenti in quantità elevata. Per le applicazioni cliniche si preferisce quindi utilizzare gli oligomeri funzionalizzati con i fumarati, i quali degradandosi in vivo in un acido fumarico non danno tossicità (questa sostanza è già di per sé presente nel corpo umano). Poiché i fumarati hanno una reattività relativamente bassa, spesso vengono aggiunti diluenti reattivi come il dietilfumarato per regolare la viscosità della resina e aumentare il cross-linking delle parti stampate [3].

Oltre alla biodegradabilità di questi polimeri, è importante anche controllarne accuratamente il tasso di biodegradazione. Se questa avvenisse troppo rapidamente, a causa dell'idrolisi autocatalitica, porterebbe ad una rapida perdita dell'integrità strutturale e di conseguenza ad un fallimento dell'impianto. Possono quindi essere preferibili i materiali degradabili enzimaticamente, come la gelatina naturale. La loro degradazione è molto più controllabile e forma prodotti neutri non nocivi. Le proprietà meccaniche dei tessuti naturali sono diverse a seconda della sede anatomica e del loro scopo (ad esempio un osso è più resistente di una cartilagine anche di tre ordini di grandezza). Pertanto, le proprietà meccaniche degli scaffold artificiali devono essere adattate in modo specifico per ciascuna applicazione. Le proprietà meccaniche degli scaffold sono fortemente influenzate dagli oligomeri utilizzati nella stampa, in particolare dal tipo di oligomero utilizzato e dal rapporto tra i diversi oligomeri (se ne viene utilizzato più di uno). Ad esempio, i copolimeri formati con PEG (PLA-PEG-PLA) oppure PCL (poli (D, L-lattide-co-ε-caprolattone)) sono adatti rispettivamente per l'ingegneria dei tessuti molli e duri, grazie al basso modulo di PEG rispetto a quello di PCL. Trattandosi inoltre di materiali reticolati, le proprietà meccaniche degli scaffold dipendono molto anche dalla densità di reticolazione secondo le modalità descritte in precedenza, oltre che dalla struttura con la quale si è progettato e realizzato lo scaffold (dimensione ed architettura dei pori e percentuale di porosità). Va comunque considerato che tale architettura viene più che altro funzionalizzata per favorire la migrazione cellulare ed il trasporto di sostanze attraverso di essa [3].

4.6.3. Resine composite

Il mercato delle resine fotosensibili per i processi VP è in continua espansione e la ricerca, già di per sé ampia, si è estesa anche ai materiali compositi la cui matrice è costituita dalla resina. Le resine composite con microfiller o nanofiller che sono state sviluppate hanno proprietà meccaniche e funzionali migliorate (ad esempio la biocompatibilità, la piezoelettricità e il magnetismo), ma consentono anche di ridurre il ritiro volumetrico delle parti stampate, durante la polimerizzazione. Le resine composite che sono state studiate per la VP negli ultimi anni e le loro applicazioni sono riassunte nella Tabella 6. L'aggiunta di riempitivi in queste resine provoca molto spesso dei cambiamenti significativi nelle loro proprietà ottiche, cosa che potrebbe in alcuni casi essere irrilevante ma per altre applicazioni potrebbe comprometterne seriamente l'utilizzo (ad esempio nel caso di resine trasparenti) [3].

Ancora più importante però è l'effetto di queste variazioni ottiche sul processo di fotopolimerizzazione. Il riempitivo scelto dovrebbe essere sufficientemente trasparente alla radiazione incidente e contribuire in misura minima alla sua dispersione, per garantire una profondità di polimerizzazione accettabile della resina. Sebbene in alcuni casi lo scattering aumenti la lunghezza del percorso di interazione della luce, aumentando così la polimerizzazione invece di ridurla. Gli effetti di dispersione di un filler dipendono dalle sue dimensioni, dalla sua concentrazione e dalla sua differenza nell'indice di rifrazione rispetto alla resina. Le particelle metalliche ad esempio, a causa della loro elevata riflettività nel range UV-vis, privano il liquido fotosensibile di gran parte dell'energia incidente, rendendo la resina più difficile da lavorare [3]. Questa limitazione può comunque essere alleviata dal processo di post polimerizzazione UV [33].

Tabella 6: Elenco dei compositi realizzati tramite VP negli ultimi anni, completo di relative taglie e dimensioni dei filler, viscosità ottenute e applicazioni finali [3]

Filler	Monomer/Oligomer	Filler size [µm]	Filler loading	Viscosity [Pa·s]	Purpose	
Bioactive filler	HA	PPF	0.55	7% (w/w)	–	Osteogenesis
		PLA methacrylate	<0.2	5–20 wt%	4.69–14.61	Osteogenesis
	BAG	Oligocarbonate methacrylate	1	30 wt%	–	Osteogenesis
		PTMC methacrylate	0.2–0.4 (length)	10–40 wt%	57.5–71.9	Osteogenesis
		PCL methacrylate	<45	5–20 wt%	–	Osteogenesis
Functional filler	MWCNT	DSM Somos WaterShed	5–20 (length)	0.05% (w/v)	0.26	Mechanical reinforcement
filler		DSM Somos WaterClear	5–20 (length)	0.5% (w/v)	0.13	Mechanical reinforcement
	GO	EnvisionTEC Pic 100	0.3–10 (diameter)	0.2–0.5 wt%	–	Mechanical reinforcement
	$Al_{19}Cu_{23.5}Fe_{12.5}B_3$	Accura Si40	<25	20–40 vol%	12	Mechanical reinforcement
	Cellulose nanocrystal	Cycloaliphatic epoxide	220 (length)	0.5–10% (w/w)	0.1–0.9	Mechanical reinforcement
	TiO ₂	Epoxy diacrylate	0.03	0.1–2%	0.31–0.46	Mechanical, thermal reinforcement
	Surface-modified SiO ₂	HSL1	–	1–5 wt%	0.4–0.75	Mechanical, thermal reinforcement
	BaTiO ₃	PEG acrylate	–	1–10 wt%	–	Piezoelectric device
	Polyvinylidene fluoride	1,6-hexanediol acrylate	–	15–35 wt%	<200	Piezoelectric device
	Fe ₃ O ₄	EnvisionTEC R11	0.05	25 wt%	–	Flow sensor
	CNT	Acrylic ester	–	0.5–1.5 wt%	–	Radar absorbing material
	AgNO ₃	PEG acrylate	–	15 phr	–	Electrically conductive structure
	Diamond	BV-001	2–4	10–30% (w/v)	–	Thermally conductive heat sink
	Magnetized Al ₂ O ₃	Urethane/isobornyl acrylate	7.5 (diameter)	15 vol%	–	Biomimetic architecture
	Montmorillonite	CYRACURE UV-6105	–	0.3–1 wt%	–	Functional prototype
	Boehmite	CYRACURE UV-6105	–	5 wt%	–	Functional prototype
Photopolymerizable ceramic suspension	BaTiO ₃	EnvisionTEC SI500	1	30–80 wt%	–	Piezoelectric device
	Al ₂ O ₃	Acrylamide	0.05–9	65 wt%	–	Ceramic stereolithography
		Formlabs FLGPCL01	0.7–2.5	3–40 vol%	–	Ceramic overhanging structure
	ZrO ₂	Acrylamide/methylenebisacrylamide	0.2	40 vol%	0.127	Ceramic dental bridge
	Y ₂ O ₃ -stabilized ZrO ₂	1,6-hexanediol diacrylate	0.81–1.09	19–27 vol%	2.5	Ceramic stereolithography

Oltre all' influenza sulle proprietà ottiche vanno considerati anche gli effetti sulla viscosità del liquido precursore. I carichi dei riempitivi devono essere attentamente controllati in modo da minimizzarne l'aumento, o questo impedirebbe il processo di ricopertura durante la stampa, oltre a ridurre la mobilità molecolare rallentando così la diffusione dei centri attivi e riducendo di conseguenza la velocità di polimerizzazione. Il problema dell'aumento di μ può essere affrontato aumentando la temperatura di lavorazione (soluzione tuttavia limitata dalla sensibilità delle resine al calore) oppure utilizzando filler di dimensioni nanometriche. Grazie al loro elevato rapporto superficie-area-volume, i nanofiller offrono miglioramenti significativi delle proprietà anche in concentrazioni molto basse, normalmente inferiori al 5% nei polimeri (inoltre è stato dimostrato che oltre una certa concentrazione non si registra più alcun effetto migliorativo). Possono quindi essere utilizzati in quantità molto inferiori rispetto ai microfiller. Le dimensioni ridotte garantiscono inoltre che l'altezza minima dello strato ottenibile non sia influenzata. Inserire e disperdere nel liquido questi nanofiller può tuttavia essere complicato e si preferisce solitamente produrli in situ direttamente dentro di esso o dentro il pezzo già stampato. Il precursore dei nanofiller (ad esempio nitrato d'argento) viene aggiunto alla formulazione della resina in soluzione e viene quindi inglobato nella parte stampata per VP. questa viene successivamente post-elaborata per generare le nanoparticelle, formando la parte composita finale [3].

Le caratteristiche del processo SLA hanno portato allo sviluppo di compositi rinforzati principalmente con filler di natura ceramica (visto ad esempio il problema della riflettività per rinforzanti metallici). Il diametro delle particelle deve essere inferiore allo spessore di strato di stampa, più tale diametro è grande più questo andrà inevitabilmente a penalizzare la risoluzione e la finitura superficiale dei componenti (a causa dell'impossibilità di realizzare strati troppo sottili). La tecnologia SLA presenta anche un'altra limitazione: a differenza della FDM, nella quale il polimero viene aggiunto dall'alto ed è quindi possibile realizzare parti composte da più materiali, la SLA lavora producendo il polimero da una vasca di liquido ed è quindi vincolata alla lavorazione di una singola resina alla volta. Sono stati sviluppati dei sistemi per superare questa limitazione (principalmente per i macchinari DLP), utilizzando diversi serbatoi con resine differenti che vengono scambiati automaticamente, ma si tratta comunque di un sistema complesso [33].

Il fatto di non poter depositare il materiale direttamente dove necessario, insieme alle criticità descritte in precedenza per quanto riguarda la presenza di corpi solidi all'interno del liquido, rende molto difficile il rinforzo delle proprietà meccaniche con rinforzanti sotto forma di fibre (sia continue che discontinue). Cosa che al contrario viene effettuata spesso con le tecniche di produzione tradizionali che consentono di produrre materiali compositi leggeri e con ottime prestazioni, come i ben noti compositi a matrice in resina epossidica rinforzati con fibre di carbonio continue. Per incrementare le proprietà meccaniche di pezzi da fabbricare in VP si utilizzano quindi rinforzanti di altra natura, più semplici da trattare con questa tecnologia. I nanofiller di carbonio come i nanotubi di carbonio (CNT) sono cariche di grande interesse per i loro moduli di trazione e resistenza molto elevati e sono stati incorporati in diverse resine fotosensibili. È stato dimostrato che aggiungendo solamente lo 0,25% in peso di CNT, i carichi di snervamento e di rottura dei provini fabbricati sono aumentati rispettivamente del 70% e del 46% [3].

Oltre ai rinforzi per l'incremento delle proprietà meccaniche, esistono tutta una serie di filler che conferiscono proprietà funzionali (o modificano quelle già esistenti). I riempitivi funzionali possono conferire conduttività termica ed elettrica, dielettricità e proprietà di magnetismo. Ad esempio, i CNT trattati in precedenza per l'aumento delle proprietà meccaniche possono essere utilizzati anche per migliorare le proprietà elettriche e termiche, si dimostrano efficienti in particolare i nanotubi a parete multipla. Tra i nanofiller a base di carbonio si utilizza anche il grafene, per i medesimi scopi [3].

Le resine fotosensibili che incorporano nanoparticelle dielettriche possono essere utilizzate per fabbricare speciali compositi piezoelettrici, ideali per applicazioni in dispositivi flessibili e piccoli elementi attivi. Le interazioni interfacciali tra filler e matrice sono fondamentali per le proprietà funzionali di questi compositi, una delle vie più promettenti è quella di produrre una sintonizzazione interfacciale su scala nanometrica per realizzare materiali con funzionalità notevolmente migliorate. Ne è un esempio una speciale resina contenente titanato di bario / diacrilato di polietilenglicole (titanato di bario / PEGDA). Le nanoparticelle di titanato di bario sono state modificate con gruppi di superficie fotosensibili ($m\text{-BaTiO}_3$) per migliorarne le interazioni interfacciali con la resina (oltre che rendere meno critico il processo di stampa per VP). Ciò ha prodotto un incremento del 1000% dell'efficienza di conversione da energia meccanica ad elettrica, rispetto ai provini fabbricati con titanato di bario non modificato [3].

Realizzare strutture ingegnerizzate con proprietà uniche (sia meccaniche che funzionali) richiede anche il controllo sulla disposizione spaziale dei filler all'interno della matrice, soprattutto se questi hanno elevato fattore di forma. Un metodo praticabile e molto utilizzato consiste nell'orientare le particelle applicando un campo esterno (ad esempio elettrico, magnetico o ultrasuoni) al liquido precursore nel quale sono contenute. L'organizzazione avviene in maniera quasi istantanea, anche per grandi quantità di filler, formando modelli predefiniti (o anche altamente personalizzati) che tra le altre cose riducono anche la viscosità del liquido. Una tecnologia che opera in questo modo è la DLP magnetica consolidata da Martin et al., si tratta di un processo VP che utilizza i campi magnetici per orientare le particelle magnetiche anisotropiche durante la fabbricazione. Questo sistema è stato per esempio utilizzato per allineare whiskers di allumina magnetizzati con nanoparticelle di ossido di ferro (un'illustrazione di tale esempio è riportata in figura 44a). Sono state così fabbricate delle strutture composite biomimetiche ispirate ai gusci di abalone (un mollusco di mare), le quali hanno mostrato un comportamento meccanico eccezionale (La figura 44b ne riporta le immagini al SEM, insieme la struttura naturale da cui ci si è ispirati) [3].

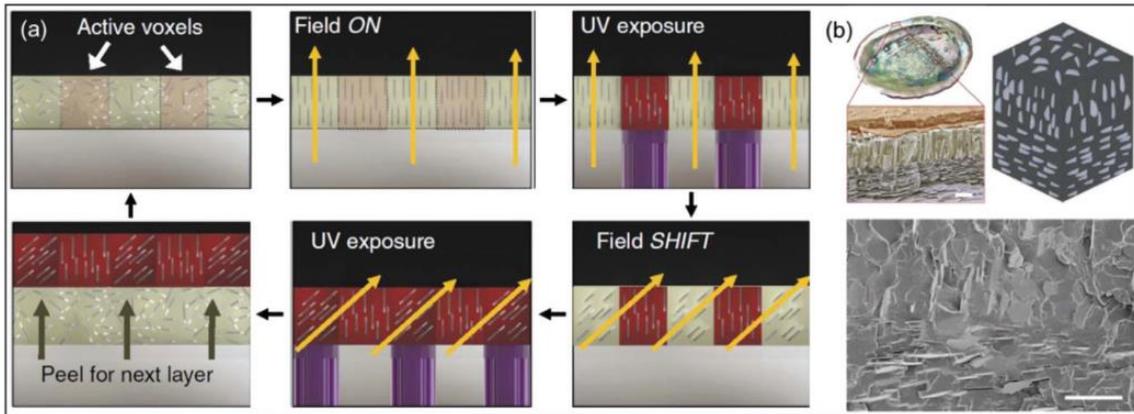


Figura 44: processo DLP assistito da campo magnetico: a) schema del processo nel quale si realizza l'allineamento programmato dei filler magnetici, b) architettura dei gusci di abalone ed immagine SEM della struttura composta fabbricata [3]

Per quanto concerne le applicazioni biomediche descritte in precedenza, sono stati sviluppati appositi riempitivi bioattivi per migliorare le prestazioni biologiche delle matrici polimeriche (come idrofilia, attaccamento cellulare e proliferazione cellulare). Si utilizzano principalmente riempitivi ceramici sotto forma di fosfati di calcio, come l'idrossiapatite (HA), il fosfato tricalcico (TCP) e il vetro bioattivo (BAG)). Si tratta di noti materiali osteoconduttivi ampiamente utilizzati per le procedure di innesto osseo. Grazie alla VP è possibile fabbricare scaffold con i riempitivi distribuiti in modo omogeneo sulle superfici, consentendo una maggiore interazione tra di essi ed i fluidi biologici e migliorando così la bioattività, l'attaccamento cellulare e la proliferazione.

4.7. VP per la produzione di ceramici

I processi VP vengono anche utilizzati per la fabbricazione di componenti in ceramica, utilizzando la resina come un legante polimerico per produrre pezzi green destinati alla sinterizzazione. Questo metodo viene spesso definito come stereolitografia ceramica, viene utilizzata una sospensione ceramica altamente concentrata contenente in genere il 40-55% in volume di polveri, rispetto al precursore liquido della resina. Una volta stampato il green, il componente polimero viene rimosso nel processo di burnout che precede la sinterizzazione. Si otterrà in fine il componente realizzato completamente in ceramica, il quale avrà subito inevitabilmente una significativa riduzione di volume. Questo metodo è ampiamente applicato per la fabbricazione di parti in ceramica con geometrie particolarmente complesse (esempi in figura 45a e 45b), altrimenti molto difficili o addirittura impossibili da realizzare con i metodi tradizionali (ancora di più rispetto ai materiali polimerici e metallici). Ai notevoli vantaggi in termini di complessità geometrica, si aggiunge anche un'elevata risoluzione dimensionale e precisione [3].

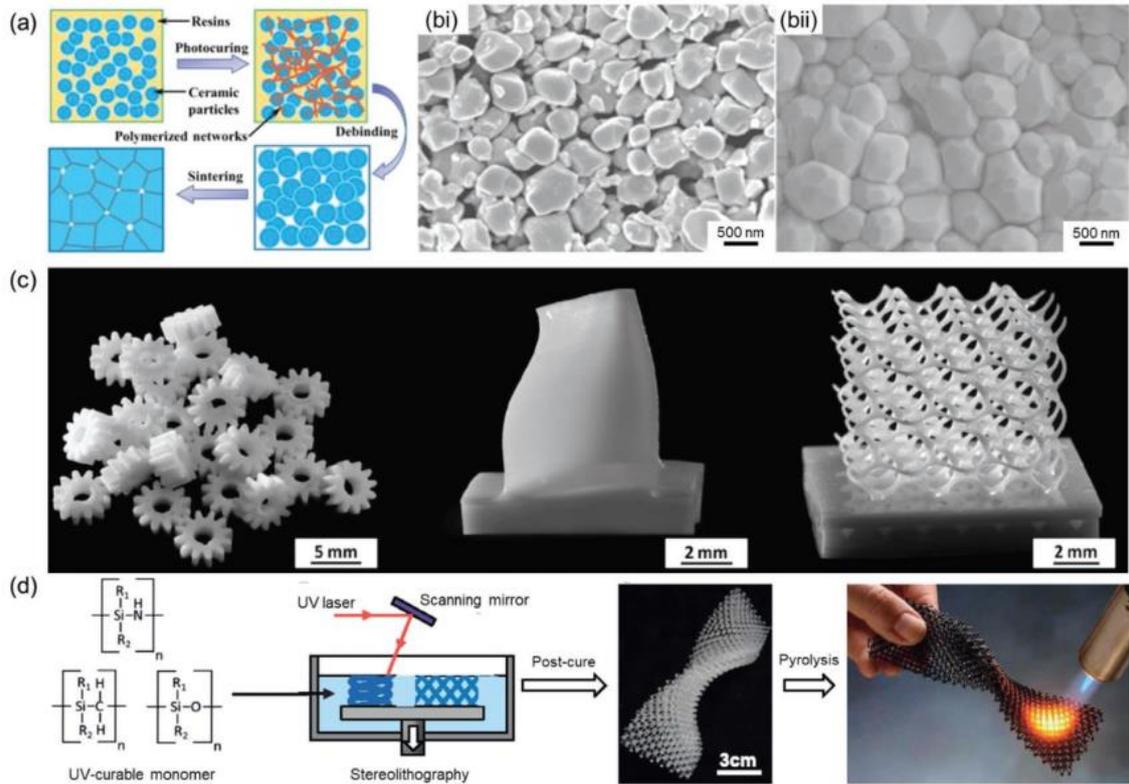


Figura 45: Processo di stereolitografia ceramica: a) illustrazione del meccanismo, b) immagini SEM di un oggetto in titanato di bario green, bi) dopo debinding e bii) dopo sinterizzazione. c) Parti in allumina stampate per VP e sinterizzate: ruote dentate, pala di turbina e cubo cellulare. d) Schema del processo di SLA ceramica utilizzando un precursore di polimero preceramico [3]

La sospensione di resina deve essere progettata con attenzione poiché un carico elevato di particelle ceramiche, come si è visto in precedenza, aggrava la diffusione della luce e influisce sulla profondità di polimerizzazione della resina composita. Tuttavia, la scarsa polimerizzazione in questo caso può non essere un problema, in quanto al green non sono in genere richieste proprietà meccaniche elevate. Questo metodo di fabbricazione indiretta è stato comunque applicato con successo per produrre manufatti in allumina, zirconia, silice refrattaria e HA tra molte altre ceramiche. Sono stati prodotti ad esempio impianti biomedici, prototipi, ceramiche cellulari e nuclei di microfusione complessi (come mostrato in figura 45c). Questo metodo di produzione può essere una buona alternativa anche per fabbricare strutture ceramiche ricche di silicio e carbonio, poiché il recente sviluppo di precursori polimerici di questi materiali ceramici ha reso possibile evitare l'uso di sospensioni altamente caricate (processo schematizzato in figura 45) [3].

4.8. Considerazioni finali sulla VP

Si è riscontrato come i modelli sviluppati descrivono il processo cinetico della trasformazione chimica da monomeri allo stato liquido a catene e reticoli polimerici solidi. Il grado di polimerizzazione è il parametro chiave che regola le proprietà meccaniche finali dei componenti prodotti con questo sistema di AM, compreso il comportamento duttile / fragile. Si è visto come tale grado sia influenzato da numerosi fattori, ed è proprio questo a rendere la determinazione del grado di polimerizzazione molto complessa, ed è spesso preferibile un approccio più semplice ed approssimato, con una forte componente empirica. Tuttavia, lo sviluppo di questi modelli è in continua evoluzione e si spera di poter comprendere meglio in futuro il rapporto completo processo-struttura-proprietà mediante modelli basati sulla fisica ma anche potenti, affidabili e soprattutto di facile utilizzo [1].

Pur trattandosi di una tecnologia più costosa rispetto ad altre come la FDM, la domanda per questa tecnologia è in continua crescita. Ciò è dovuto alla necessità di componenti AM sempre più affidabili e che offrano, oltre alla normale richiesta di precisione geometrica e stabilità dimensionale, anche alti livelli prestazionali e di sicurezza (inclusa la capacità di carico, integrità strutturale, durata, tolleranza alla distorsione geometrica, ecc.). Se si cerca una precisione molto elevata, il processo SLA ha la risoluzione di stampa complessiva più fine. Alcuni macchinari possono raggiungere i 200 nm, applicando la polimerizzazione a doppio fotone: due fotoni con intensità relativamente bassa vengono applicati simultaneamente per produrre energia appena sufficiente per rompere il legame labile dell'iniziatore e generare procedure di fotopolimerizzazione estremamente precise e puntuali. Si tratta comunque di un sistema più adatto per applicazioni il cui valore aggiunto (dato da dimensioni relativamente piccole ed accurate, alta risoluzione e qualità della superficie) le renda meno sensibili al controllo dei costi (questo tipo di macchinario può raggiungere prezzi anche di centinaia di migliaia di euro). Esistono anche forme di stampa 3D ibrida, ad esempio il sistema Polyjet (figura 46): un processo che mette assieme le tecnologie FDM e SLA. Le gocce di resina liquida vengono erogate dal multiugello di una stampante per formare un sottile strato di motivo su di un substrato, in seguito gli UV polimerizzano la resina. L'applicazione multi-materiale di Polyjet consente inoltre ai progettisti di impostare un meccanismo attivato senza necessità di post-processi o assemblaggio [33].

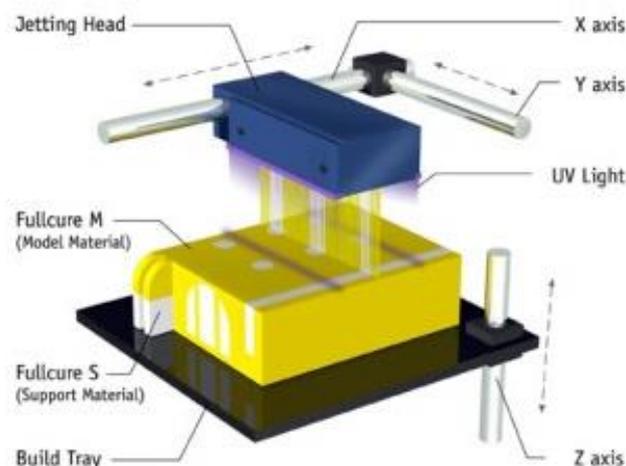


Figura 46: Processo Polyjet schematizzato [34]

5. Fusione a letto di polvere

Questa particolare tecnologia di stampa 3D fu formalmente ideata all'Università del Texas nel 1986 [1], la sinterizzazione laser selettiva (SLS) non riguarda solamente i polimeri ma è stata estesa anche ai materiali metallici e ceramici, seppur con macchinari diversi e molto più costosi (le temperature in gioco sono molto più alte, con le relative conseguenze). È una tecnologia di AM che consente la costruzione di parti tridimensionali complesse fondendo insieme strati di materiale in polvere [1]. I macchinari SLS hanno costi generalmente più elevati di quelli per VP (e di conseguenza ancora più elevati di quelli per FDM) e le parti prodotte hanno finitura superficiale meno accurata. Presenta però dei vantaggi sostanziali, primo fra tutti il fatto che non sia necessario stampare strutture di supporto. Questo è dovuto alla presenza del letto di polvere, di per sé sufficiente a sostenere le parti sospese del pezzo in costruzione (questo vale per i materiali polimerici, non è valido per i materiali metallici a causa delle loro elevate densità). Ciò consente libertà geometriche superiori anche rispetto alle altre tecniche di AM polimerico, nonché di posizionare le parti da stampare liberamente in modo da massimizzare l'occupazione del volume di stampa e quindi la produttività della macchina. Con la SLS si possono anche creare facilmente parti mobili già assemblate durante un unico processo di stampa (ve ne sono esempi in figura 47), permettendo di risparmiare il tempo richiesto dalle fasi di assemblaggio [35].



Figura 47: Esempio di parti stampate con tecnologia SLS, alcune di esse costituite da parti mobili già assemblate [35]

5.1. Processo di stampa

Esattamente come nei casi precedenti, il processo parte da un file contenente tutti i dati necessari sul pezzo, (escluse le strutture di supporto qui non necessarie). Questo viene quindi caricato nel macchinario che procederà alla produzione. Un sottile strato di polvere viene preriscaldato a una temperatura di processo specifica (denominata appunto temperatura di preriscaldamento o T_b), viene quindi depositato su una piattaforma tramite una spazzola / lama o un rullo, dove viene mirato selettivamente da una sorgente di riscaldamento ad alta potenza. Solitamente si utilizza un laser a CO_2 nella sinterizzazione dei polimeri, questo provoca una parziale fusione e densificazione delle particelle (illustrazione in figura 48a) [1]. Lo scanning nel piano X Y avviene utilizzando uno speciale specchio, il sistema nel complesso non è molto differente da quello utilizzato in SLA, la differenza sostanziale sta però nel tipo di laser e soprattutto nell' interazione di questo con il materiale (in questo caso ha solo un ruolo di riscaldamento e non deve più fornire l'energia precisa per attivare un fotoiniziatore).

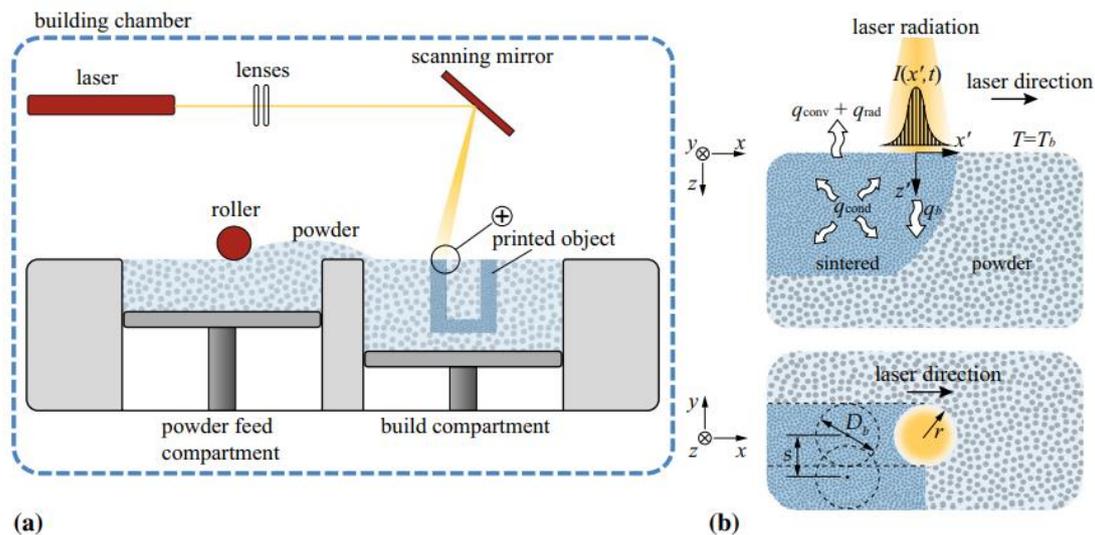


Figura 48: a) illustrazione schematica del processo di deposizione e scansione, b) illustrazione bidimensionale del processo termico che coinvolge le polveri polimeriche, rappresentato nei piani xz e xy [1]

Dopo aver terminato ogni strato, la piattaforma viene abbassata di un'altezza predefinita (lo spessore dello strato, tipicamente intorno a 0,1 mm) mentre il serbatoio di polvere viene sollevato della medesima altezza. Un nuovo strato di polvere viene quindi steso sullo strato appena sinterizzato, la polvere in eccesso finisce in un serbatoio di raccolta. Il materiale sinterizzato forma il pezzo, mentre la polvere rimane in posizione fornendo supporto strutturale. La sequenza (rappresentata in figura 49) si protrae strato per strato fino alla terminazione di tutti i pezzi. Alla fine della fabbricazione, le parti e la polvere circostante vengono raffreddati in condizioni omogenee, il pezzo viene quindi estratto e la polvere in eccesso viene rimossa ed eventualmente riciclata per un nuovo utilizzo. Esattamente come per altre tecnologie AM, la SLS richiede la corretta impostazione di vari parametri, tra cui la potenza del laser, il diametro del laser (normalmente intorno a 0,4 mm), l'orientamento della costruzione, la velocità di scansione, la spaziatura della scansione e la temperatura di preriscaldamento. Tali parametri influenzano direttamente le caratteristiche macroscopiche delle parti stampate attraverso l'interazione con le proprietà della polvere polimerica [1].

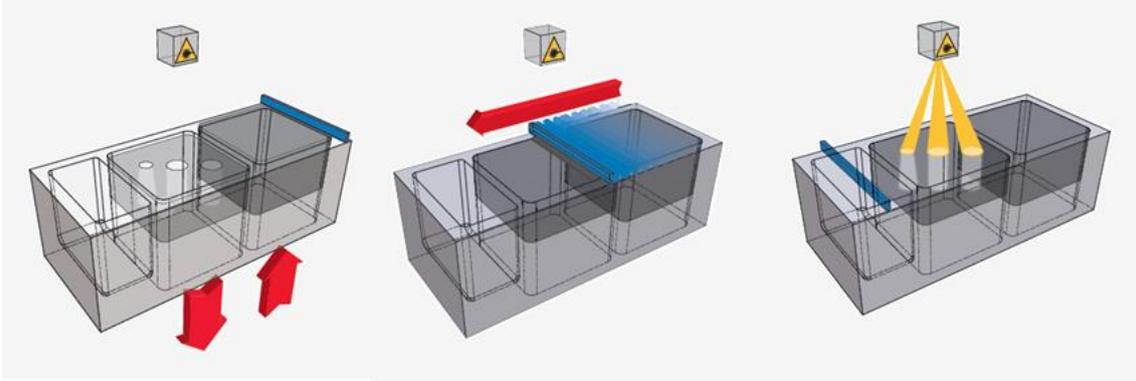


Figura 49: Sequenza del processo SLS, si può notare come la polvere in eccesso finisce in un serbatoio di raccolta [36]

Ha molta importanza anche la scelta della polvere adatta, in termini di morfologia distribuzione granulometrica e caratteristiche superficiali, tutte molto importanti per garantire una buona scorrevolezza e condizioni di lavorazione ottimali. In generale, le particelle maggiormente sferoidali e che mostrano una distribuzione dimensionale uniforme forniscono risultati migliori. In caso contrario la scorrevolezza è scarsa e potrebbe verificarsi la formazione di agglomerati, i quali sono un problema quando si diffondono negli strati poiché causano distribuzione disomogenea e difetti superficiali. Anche le frazioni più piccole sono problematiche poiché sinterizzano più rapidamente. Inoltre, secondo alcuni studi, influiscono negativamente sulla rugosità superficiale dello strato prima della sinterizzazione a causa della maggiore rilevanza delle forze di attrazione tra le particelle, rispetto al peso delle particelle stesse (molto ridotto) [1].

per garantire una sinterizzazione ottimale del materiale è fondamentale il controllo delle proprietà termiche, in particolare di quelle coinvolte nelle transizioni di fase. Tale controllo avrà infatti importanti risvolti sul comportamento meccanico dei componenti stampati. Sebbene sia i polimeri amorfi che quelli semicristallini possano essere lavorati con successo con SLS, il ruolo svolto dalla diversa struttura deve essere preso in considerazione. I polimeri amorfi, grazie al loro ampio intervallo di rammollimento, richiedono solamente che la temperatura di preriscaldamento sia impostata al di sopra della loro T_g . I polimeri semicristallini invece, come nel caso della FDM, sono più critici e necessitano di essere riscaldati vicino alla temperatura di fusione, dopodiché il materiale si comporta come un liquido altamente viscoso. A causa dell'isteresi tra fusione e cristallizzazione, si genera una finestra di lavorazione ottimale tra le due transizioni, comunemente nota come finestra di supercooling (rappresentata nei grafici in figura 50). Lavorando in queste condizioni si evita la solidificazione del materiale fino a quando tutti gli strati non sono stati sinterizzati. I polimeri semicristallini non sono però gli unici a presentare criticità, il processo di sinterizzazione è favorito da una bassa viscosità del fuso. I polimeri amorfi, che tendono ad avere viscosità più elevate alle condizioni di lavorazione, seguono quindi generalmente una velocità di sinterizzazione lenta, producendo parti con maggiore porosità [1].

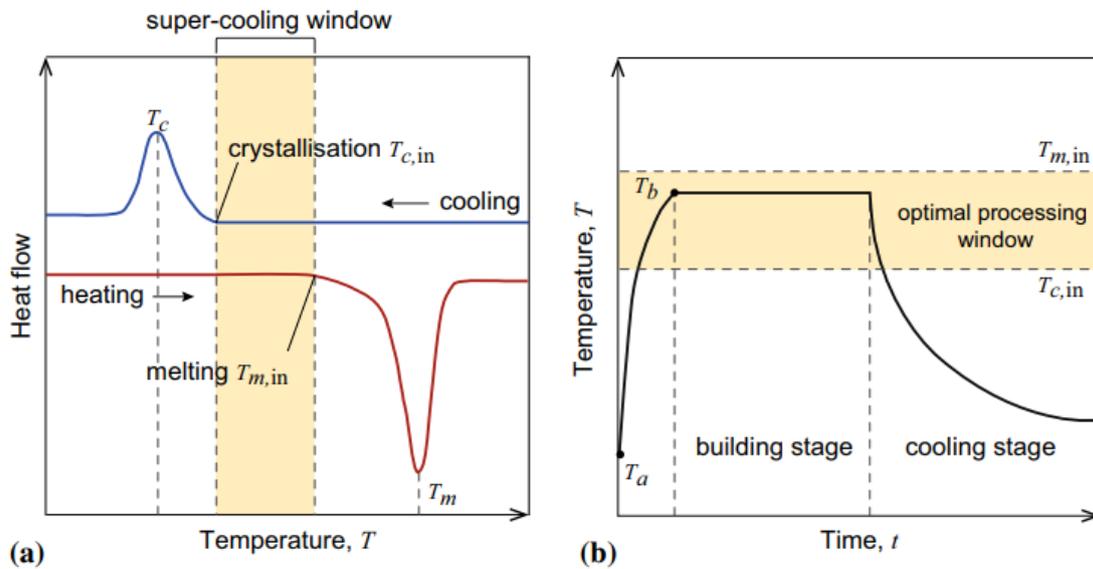


Figura 50: a) Schema della finestra di supercooling per una poliammide, ottenuta da una DSC (calorimetria a scansione differenziale), b) evoluzione della temperatura di lavoro [1]

5.2. Ottimizzazione delle performance

Anche per la tecnologia SLS sono stati svolti numerosi studi delle condizioni di lavorazione, allo scopo di ottimizzare il processo e la qualità finale delle parti prodotte. Trattandosi di una sinterizzazione, la densità finale è stata riconosciuta in modo unanime come la principale variabile che influenza il comportamento meccanico. La natura stratificata dell'AM porta poi anche in questo caso ad un'anisotropia rilevante, in misura maggiore rispetto alla VP ma minore rispetto alla FDM. Tale anisotropia deriva dalla sinterizzazione non uniforme, poiché le particelle che vengono colpite dal laser durante una singola scansione mostreranno in generale una migliore coesione rispetto a quelle sulla scansione adiacente., le proprietà meccaniche sono quindi influenzate di conseguenza e dipenderanno dall'orientamento della costruzione. Inoltre, alcune particelle possono fondere solo parzialmente, portando ad una rugosità superficiale maggiore e particolarmente critica per la resistenza a fatica e per il comportamento tribologico dei componenti [1].

Le proprietà dei componenti stampati per SLS si possono correlare ai parametri di processo attraverso l'influenza della densità di energia superficiale E_b , la quale è definita come la combinazione di potenza del laser, spaziatura e velocità di scansione: $E_b = P/sv_b$. Esistono però anche diverse definizioni alternative che includono anche lo spessore dello strato d , formulando una densità di energia volumetrica. Un altro parametro molto importante è il rapporto di sovrapposizione, ovvero il rapporto tra il diametro del raggio laser e la spaziatura di scansione: $OL = D_b/s$. Constatata la rilevante influenza sulle proprietà meccaniche, le formulazioni più recenti lo hanno incluso nel calcolo della densità di energia superficiale. Va infine considerato anche l'effetto dei gradienti termici che si generano sia in fase di lavoro che di raffreddamento (nonostante il tentativo di controllo e termostatazione dell'ambiente) i quali producono tensioni residue e distorsioni [1].

Tutti gli studi sperimentali confermano una correlazione positiva tra E_b e proprietà meccaniche come il modulo di Young, il carico di snervamento, la resistenza a trazione ultima e l'allungamento a rottura (i grafici in figura 51 confermano questo fatto). Ciò è dovuto alla maggiore densità di parti lavorate ad alte densità di energia, nel caso contrario le basse densità di energia non sono sufficienti per un completo processo di sinterizzazione e le parti mostrano quindi una struttura a porosità interconnesse. Si può tuttavia notare dai grafici come esista un valore ottimale di E_b oltre il quale le proprietà peggiorano nuovamente, a causa di fenomeni di degrado termico dovuti all'eccessiva potenza. Questi fenomeni producono emissioni di gas, formazione di grossi vuoti e variazione della struttura chimica del materiale. Anche la temperatura di preriscaldamento ha influenza sulle proprietà finali, è stato infatti dimostrato che stampando la poliammide a T_b maggiori si ottengono densità più elevate e migliori prestazioni meccaniche, pare però che sia un fenomeno valido solamente per i polimeri semicristallini. La velocità di raffreddamento della fase fusa è più lenta per T_b vicine al punto di fusione e ciò provoca aumento della cristallinità [1].

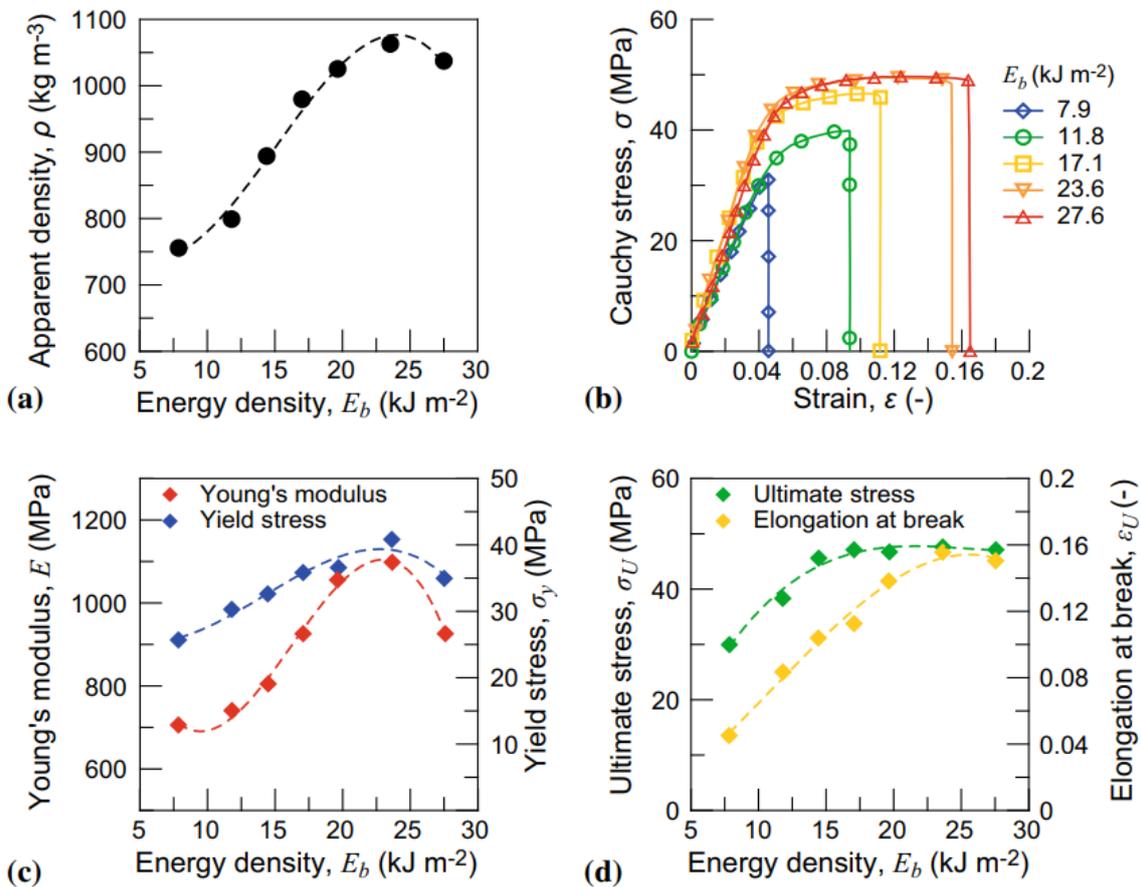


Figura 51: Proprietà meccaniche di provini stampati in PA12, in relazione alla densità di energia superficiale E_b (P come unico parametro variabile): a) Densità apparente, b) curve sforzo-deformazione, c) modulo elastico e carico di snervamento, d) allungamento a rottura e UTS misurati parallelamente all'orientamento della costruzione [1]

5.3. Modellizzazione dei processi SLS

Si può distinguere questa tecnologia in tre principali processi distinti: la diffusione della polvere, l'assorbimento dell'energia fornita dal laser contemporaneamente al trasferimento di calore all'interno del letto di polvere e la sinterizzazione e raffreddamento del materiale polimerico. La prima fase, nonostante siano state dimostrate le sue conseguenze sulla lavorazione, queste sono meno rilevanti e riguardano principalmente i requisiti della materia prima (meglio trattati in seguito). La modellizzazione si è concentrata sulle due fasi successive, nelle quali la polvere subisce molteplici transizioni di fase, accompagnate sia dall'assorbimento che dal rilascio di energia termica. Durante queste transizioni le proprietà del materiale non solo non sono lineari ma cambiano drasticamente a causa delle fluttuazioni termiche. Data la non linearità del problema ci si è cimentati maggiormente su metodi di soluzione numerica, con un'importante distinzione basata sulla scala di modellazione [1].

Per utilizzare i metodi numerici classici come il precedentemente descritto metodo degli elementi finiti (FEM), differenze finite o volumi finiti si può operare con un approccio tradizionale, il quale consiste nel simulare la massa di polvere come un mezzo poroso omogeneo. In questo modo le equazioni che lo governano sono derivate dalla conservazione dell'energia applicata a un volume di controllo arbitrario. L'alternativa consiste invece nel descrivere la conduzione del calore in un sistema eterogeneo, modellato come il materiale granulare che è realmente, fatto di particelle solide e vuoti. I metodi basati sulla natura particellare, come il metodo degli elementi discreti (DEM), sembrano i più promettenti in quanto più vicini alla realtà, ma i loro elevati costi di calcolo ne hanno pregiudicato l'idoneità e soprattutto la convenienza di utilizzo [1].

La fase di assorbimento dell'energia può essere a sua volta suddivisa in due sottofasi modellizzate separatamente: il sottomodello ottico caratterizza l'assorbimento di energia nel letto di polvere, mentre il sottomodello di scambio termico concerne gli scambi di energia tra le particelle. La fase della sinterizzazione viene invece descritta utilizzando sia i modelli micro meccanici che quelli basati sul mezzo continuo. Questo poiché man mano che le particelle si riscaldano e si fondono varia anche la densità del letto di polvere (passando appunto da mezzo discreto a continuo). Il comportamento meccanico viene spesso analizzato separatamente, attraverso un approccio consequenziale ma disaccoppiato. Risolto il problema termico, i suoi risultati diventano gli input per l'analisi meccanica. Una sintesi dei modelli sviluppati ultimamente è presentata nella tabella 7 [1].

Tabella 7: Elenco di modelli sviluppati ultimamente, con relativa categoria, approccio utilizzato e tipo di materiale per il quale sono stati sviluppati [1]

Model category	Solution method	Material
Optical	Particle-based	Semi-crystalline (PA12)
Thermal	Analytical	Semi-crystalline (PVA)
Thermal	Finite elements	Semi-crystalline (PA6)
Thermal	Finite elements	Semi-crystalline (PA12)
Thermal, sintering	Finite elements	Amorphous (PC)
Thermal, sintering	Finite differences	Amorphous (PC)
Thermal, sintering	Finite volumes	Amorphous (PC)
Thermal, sintering	Finite elements	Semi-crystalline (PA12)
Optical, thermal, sintering	Particle-based	Semi-crystalline (PA12)
Thermal, mechanical	Finite elements	Semi-crystalline (PA12)
Thermal, mechanical	Finite elements	Semi-crystalline (PP)

5.3.1. Modelli del processo termico

I modelli del processo termico coinvolto nella SLS sono tipicamente dei problemi di scambio termico instabile tridimensionale. Come anticipato in precedenza, va prima considerato il sottomodello ottico, il quale descrive la deposizione di energia nel letto di polvere, basandosi sull'interazione tra la radiazione elettromagnetica e le proprietà ottiche del materiale. La quantità di energia assorbita è responsabile del riscaldamento e della densificazione. La maggior parte dei modelli disponibili sono sviluppati sul presupposto semplificato che considera il letto di polvere come un materiale omogeneo poroso, con proprietà ottiche efficaci ottenute per via sperimentale. È stato tuttavia osservato che le polveri hanno un assorbimento maggiore rispetto a un solido poroso dello stesso materiale, sarebbe quindi più opportuno rappresentarle come un mezzo granulare semitrasparente, in cui la meccanica dell'interazione tra particelle e laser è influenzata dall'assorbimento, dalla diffusione e dall'emissione interna [1].

Si è quindi giunti ad utilizzare in modo più ricorrente un approccio che consista nell'assumere una distribuzione gaussiana radiale dell'intensità del laser sulla superficie della polvere. Supponendo che il laser scansioni il piano xy orizzontale con velocità uniforme v_b , si può costruire la seguente espressione per l'intensità della luce sulla superficie irradiata:

$$I(x, y, z) = I_0 \exp\{-c[(x - v_b t)^2 + (y - v_b t)^2]\}$$

Equazione 14: Espressione per l'intensità della luce irradiata I sulla superficie del letto di polvere [1]

- c = coefficiente di concentrazione dipendente dalla distribuzione caratteristica della radiazione
- I_0 = massima intensità luminosa al centro dello spot del laser, correlata alla potenza tramite $I_0 = Pc/\pi$

In un mezzo omogeneo semitrasparente si utilizza la legge di Lambert – Beer per determinare l'attenuazione della radiazione laser con la profondità, ma il modello basato su di un mezzo continuo presenta come detto troppe carenze ed è preferibile una descrizione più accurata ottenibile considerando modelli in micro scala del letto di polvere. Tramite algoritmi di ray-tracing, le traiettorie dei fotoni emessi dalla sorgente laser possono essere simulate in termini probabilistici quando viaggiano nel mezzo considerato, fino a quando non colpiscono un'area predefinita. Viene preso d'esempio il modello proposto da Xin et al., secondo cui la posizione iniziale di un fotone nella sezione del raggio laser è definita in coordinate sferiche dal raggio (che segue la distribuzione gaussiana all'interno dello spot laser) e dall'angolo azimutale φ , il quale è distribuito uniformemente nell'intervallo $[0, 2\pi]$. Questo approccio è rappresentato in figura 52a [1].

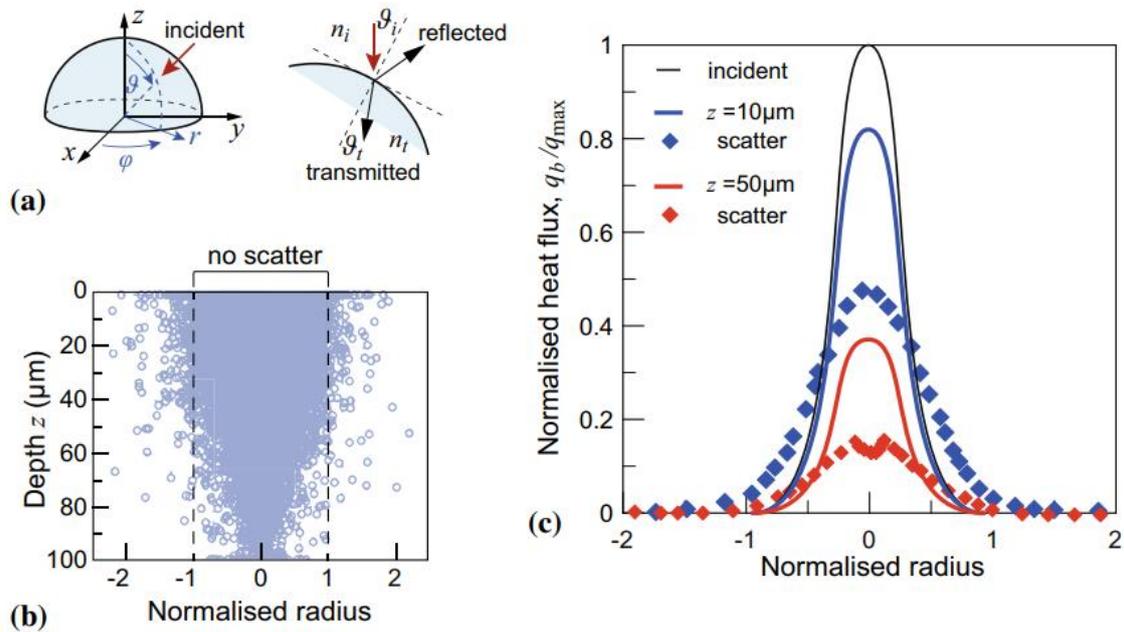


Figura 52: a) Illustrazione bidimensionale del modello di ray-tracing, b) distribuzione dei fotoni dispersi nel letto di polvere (le linee tratteggiate rappresentano i confini senza dispersione), c) distribuzione del flusso di calore normalizzato, a varie profondità, con e senza scattering. Il materiale è una polvere di poliammide (PA12) analizzato con i seguenti parametri: $P = 10W$; $a = 5\mu m$; $w_b = 50,8\mu m$; $R_R = 0,04$; $e_R = 20mm^{-1}$; $g = 0,93$ [1].

Lo spostamento di ciascun fotone nel mezzo viene calcolato probabilisticamente, in funzione dei coefficienti di dispersione e dell'assorbanza del materiale. Considerando i fotoni come particelle sferiche, la direzione di diffusione dei fotoni incidenti è indipendente dall'angolo azimutale, mentre l'angolo longitudinale ϑ è ottenuto dalla seguente equazione:

$$\cos \vartheta = \frac{1}{2g} \left[1 + g^2 - \left(\frac{1 - g^2}{1 - g + 2g\xi} \right)^2 \right]$$

Equazione 15: Equazione per il calcolo dell'angolo longitudinale [1]

- g = fattore di anisotropia
- ξ = numero pseudocasuale distribuito uniformemente nell'intervallo $[0, 1]$

Si calcola inoltre la probabilità che la luce venga riflessa o trasmessa internamente mediante il confronto tra ξ ed il coefficiente di riflessione di Fresnel $R(\vartheta_i)$, dove ϑ_i è l'angolo di incidenza al confine. L'angolo del raggio trasmesso ϑ_t è dato invece dalla legge di Snell, $n_i \sin \vartheta_i = n_t \sin \vartheta_t$, dove n_i e n_t rappresentano rispettivamente i coefficienti di rifrazione incidente e transitorio [1].

Il flusso di calore sulla superficie è più ampio dell'area della sorgente laser a causa della dispersione, si restringe poi con il crescere della profondità portando ad una zona calda più grande sulla superficie che sul fondo (come rappresentato in figura 52b). il fenomeno di scattering produce una variazione consistente nel flusso incidente, rispetto a quello calcolato con la legge di Lambert-Beer, come è chiaramente osservabile dal grafico in figura 52c (i risultati sono normalizzati rispetto al flusso massimo emesso). Con lo scattering, l'ampiezza della regione sinterizzata sembra essere maggiore, ma la profondità è ridotta a causa del fatto che i fotoni non si propagano in modo uniforme nella direzione longitudinale alla superficie [1].

Si passa dunque al sottomodello che regola gli scambi termici nel letto di polvere. Sono compresi i fenomeni di conduzione, convezione e irraggiamento. Si può esprimere il trasferimento attraverso la ben nota equazione della conduzione del calore, scritta in un quadro generale tridimensionale:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + q_g$$

Equazione 16: Equazione generale del trasferimento del calore nelle tre dimensioni [1]

- ∇T = gradiente di temperatura
- q_g = termine di generazione di calore volumetrico.
- ρ = densità
- c_p = calore specifico
- λ = conducibilità termica

Vengono considerate condizioni al contorno standard, le quali tengono conto delle perdite di energia per irraggiamento e convezione sulla superficie del letto di polvere [1]. Le proprietà termo-fisiche comprese nell'equazione si ottengono normalmente attraverso leggi di miscelazione solido - gas, in funzione delle frazioni solide e gassose della massa di polvere:

$$\rho = (1 - \phi)\rho_s + \phi\rho_G$$

$$c_p = \frac{1}{\rho} [(1 - \phi)\rho_s c_{p,s} + \phi\rho_G c_{p,G}]$$

$$\lambda = (1 - \phi)\lambda_s \frac{1}{1 + C \frac{\lambda_s}{\lambda_G}}$$

Equazione 17: leggi di miscelazione per ricavare densità, calore specifico e conducibilità termica della massa di polvere [1]

- C = coefficiente dipendente dalla densità relativa
- ϕ = frazione gassosa

A parte la densità, gli altri parametri sono fortemente influenzati dalle variazioni di temperatura. In particolare, il calore specifico si trova a seguire un andamento lineare crescente, con un punto di non derivabilità corrispondente alla transizione vetrosa (trasformazione di fase del secondo ordine). La fusione e la cristallizzazione che avvengono nei polimeri semicristallini richiedono anche un'attenta considerazione della relativa entalpia, in modo che sia valido $q_g = q_b + s_f + s_c$. s_f rappresenta il dissipatore di calore relativo alla fusione e può essere espresso come $s_f = -(1 - \phi)\Delta h_f \partial f_L / \partial t$ dove Δh_f rappresenta il calore latente totale di fusione e f_L la frazione di liquido. Il termine sorgente s_c relativo alla cristallizzazione dipende dal grado di cristallizzazione α (definito come il rapporto tra il volume cristallizzato e il volume cristallizzabile finale) secondo $s_c = \rho_c \Delta h_c \partial x / \partial t$. Per descrivere la cinetica della cristallizzazione e l'evoluzione delle proprietà termiche durante il processo sono necessari modelli adeguati. Per i processi non isotermici, può essere ad esempio utilizzato il modello di Nakamura, il quale fornisce la seguente legge per la velocità di cristallizzazione in funzione della temperatura [1]:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = n_c K(T) (1 - \alpha) \left[\ln \left(\frac{1}{1 - \alpha} \right) \right]^{\frac{n_c - 1}{n_c}}$$

Equazione 18: Legge per la velocità di cristallizzazione secondo il modello Nakamura [1]

- n_c = indice di Avrami
- α = massa di cristallinità relativa (dipendente della geometria dei cristalliti)
- $K(T)$ = velocità di nucleazione non isotermica di Nakamura

Le effettive proprietà termo-fisiche inserite nella legge del modello Nakamura, durante la fase di cristallizzazione sono definite come segue:

$$\begin{aligned} \rho_c &= \alpha \rho_s + (1 - \alpha) \rho_L \\ c_{p,c} &= \alpha c_{p,s} + (1 - \alpha) c_{p,L} \\ \lambda_c &= \alpha \lambda_s + (1 - \alpha) \lambda_L \end{aligned}$$

Equazione 19: Definizioni delle proprietà termo-fisiche nel modello Nakamura [1]

Se la temperatura di lavorazione è mantenuta all'interno della finestra ottimale $\Delta T = (T_m - T_c)$, il flusso di calore volumetrico q_b e il dissipatore s_f visti in precedenza possono comparire contemporaneamente, mentre la cristallizzazione avviene durante la fase di raffreddamento. Va tenuto in considerazione che durante il processo potrebbe verificarsi anche una cristallizzazione solo parziale [1]. Studi simulativi FE tridimensionali di SLS per una polvere di poliammide hanno ottenuto mappe di temperatura accurate del letto di polvere, mostrando anche l'influenza termica dovuta all'aggiunta di nuovi strati uno sull'altro. I risultati presentati in figura 53 sono ottenuti dalla soluzione del processo termico combinato con un modello di sinterizzazione (il quale sarà descritto nella sezione seguente). L'aggiunta di un nuovo strato di polvere provoca un calo di temperatura all'interfaccia di circa 50 K, questo fatto potrebbe alterare la cinetica attesa di cristallizzazione all'interno della finestra di elaborazione quasi isotermica. Recenti esperimenti hanno infatti confermato che la temperatura minima dello strato durante la ricopertura della polvere può scendere al di sotto della temperatura di cristallizzazione T_c , da ciò si evince l'importanza nella scelta di una T_b adeguata [1].

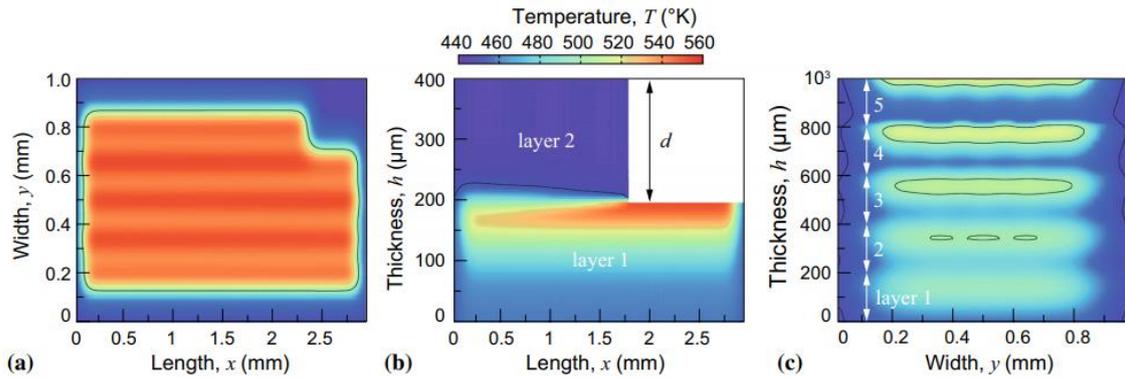


Figura 53: a) distribuzione della temperatura superficiale nel primo strato (vista dall'alto), b) distribuzione nella sezione trasversale verticale (piano xz), all'aggiunta del secondo strato e c) alla fine del processo (piano yz). Il materiale è PA12, con $T_m = 461\text{ K}$, $T_c = 454\text{ K}$ e spessore dello strato $d = 200\text{ }\mu\text{m}$ ($P = 45\text{ W}$; $v_b = 15\text{ m/s}$; $s = 150\text{ }\mu\text{m}$) [1]

5.3.2. Modelli del processo di sinterizzazione

La sinterizzazione è la trasformazione attraverso la quale una massa di polvere viene convertito in un solido poroso (della medesima forma e dimensioni ridotte). Quando si ha a che fare con polveri polimeriche, la sinterizzazione avviene mediante vari meccanismi (più numerosi rispetto ad esempio al caso dei materiali ceramici), tra cui la sinterizzazione in fase liquida con fusione parziale, il consolidamento alla T_g , il riarrangiamento della catena polimerica e la reticolazione. L'elevata velocità del laser non consente un tempo sufficiente per la diffusione degli atomi allo stato solido, per cui la sinterizzazione allo stato solido non è rilevante. Durante il processo, la densificazione avviene in condizioni non isoterme all'interno di un grande volume di materiale, inducendo un consolidamento globale della polvere, questo può portare alla formazione di grandi difetti di porosità nel pezzo finito. La viscosità del polimero cambia esponenzialmente con la temperatura, per cui si prevede che la velocità di densificazione vari anch'essa esponenzialmente con la temperatura. Nella modellazione basata sul continuo di SLS, si descrive normalmente la sinterizzazione in termini di variazione nel tempo della densità apparente del materiale (o attraverso la variazione speculare della frazione di vuoti), secondo la seguente espressione empirica [1]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) (\rho_\infty - \rho) = K_S(T) (\rho_\infty - \rho)$$

Equazione 20: Espressione della variazione di densità apparente con la temperatura [1]

- ρ_∞ = densità teorica ottenibile in un tempo di sinterizzazione infinitamente lungo
- A = coefficiente di Arrhenius
- K_S = parametro di densificazione dipendente dalla temperatura, espresso in funzione dell'energia di attivazione e di A

Nei polimeri semicristallini il contenuto di cristallinità influisce sul comportamento viscoso riducendo la mobilità delle catene polimeriche, in questo caso l'energia di attivazione può quindi essere aumentata mediante una correzione proporzionale alla frazione cristallina del materiale [1].

Nel corso degli anni sono stati proposti diversi modelli analitici per descrivere la sinterizzazione di polimeri e altri materiali. Si possono inoltre utilizzare metodi numerici basati su particelle, come il DEM, per modellare direttamente l'interazione tra un gran numero di particelle sulla base di una descrizione micro-meccanica della sinterizzazione. Questo approccio viene adottato normalmente per descrivere la sinterizzazione di materiali metallici e vetrosi in condizioni diverse, ma è stato recentemente incluso anche nei modelli per SLS dei polimeri. La sinterizzazione di polveri polimeriche si evolve attraverso due fasi consecutive: coalescenza delle particelle di polvere e densificazione della massa fusa (il processo è schematizzato in figura 54). Nella prima fase, le particelle polimeriche vengono riscaldate al di sopra della loro Tg o temperatura di fusione e si fondono attraverso la formazione di colli, al fine di diminuire la loro superficie totale. Secondo la teoria classica della sinterizzazione, il lavoro svolto dalla tensione superficiale si oppone all'energia dissipata dal flusso viscoso, mentre l'effetto della gravità è trascurabile. Sebbene i polimeri presentino un flusso di fusione pseudo-plastico, si sostiene che durante la sinterizzazione le velocità di taglio siano estremamente basse, tali per cui il flusso rimanga newtoniano. Si possono quindi sviluppare modelli analitici per la sinterizzazione isoterma di materiali amorfi, che si comportano come fluidi newtoniani [1]. Viene di seguito proposto il modello di Frenkel, il quale considera la coalescenza di due particelle sferiche incomprimibili identiche di raggio iniziale a_0 , fornendo la legge fondamentale per l'evoluzione temporale del raggio del collo l:

$$\left(\frac{l}{a}\right)^2 = \frac{\gamma}{\eta a_0} t$$

Equazione 21: Legge di Frenkel per l'evoluzione del raggio del collo [1]

Se paragonata ai risultati sperimentali, la velocità di sinterizzazione del modello di Frenkel risulta sovrastima (tranne che all'inizio del processo di coalescenza), e la forza di sinterizzazione che agisce sulle particelle viene prevista indipendentemente dal tempo. Ciò non è propriamente corretto in quanto le particelle si evolvono senza preservare la stessa forma. L'equazione precedente è stata quindi modificata includendo l'evoluzione dell'angolo di sinterizzazione $\vartheta(t)$. Ulteriori modifiche al modello di Frenkel hanno evidenziato i limiti dell'ipotesi di flusso newtoniano, specialmente per i materiali semicristallini per i quali si osserva che il tasso di coalescenza misurato è spesso inferiore a quanto previsto. Ciò potrebbe anche dipendere dal restringimento delle singole particelle prima della fusione, che causa un ritardo nel tasso di coalescenza. Al fine di includere il comportamento viscoelastico dei polimeri, è stata proposta la seguente equazione per ricavare numericamente l'angolo di sinterizzazione:

$$8 \left(m \tau c_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)^2 + \left(-2 m \tau c_1 \frac{\eta a_0 c_1^2}{\gamma c_2} \right) \frac{\partial \vartheta}{\partial t} - 1 = 0$$

Equazione 22: Espressione per l'angolo di sinterizzazione in considerazione della pseudo-plasticità polimerica [1]

- τ = tempo di rilassamento viscoso
- m = coefficiente assunto = 1
- c_1, c_2 = costanti dipendenti dall'angolo di sinterizzazione

Questo modello prevede tassi di coalescenza più rapidi nei materiali con un tempo di rilassamento caratteristico inferiore. Modifiche recenti di esso includono l'estensione a modelli viscoelastici più complessi. In alternativa al modello delle particelle sferiche, è stato proposta da Scherer un'approssimazione del materiale poroso con celle cubiche contenenti cilindri intersecanti, il cui raggio corrisponde alla dimensione media delle particelle (raffigurati in figura 54 c). Ciò ne ha derivato l'evoluzione temporale del fattore di forma dei cilindri come $\partial x_c / \partial t = \gamma / (2\eta L_c)$, dove $x_c = a / L_c$ [1].

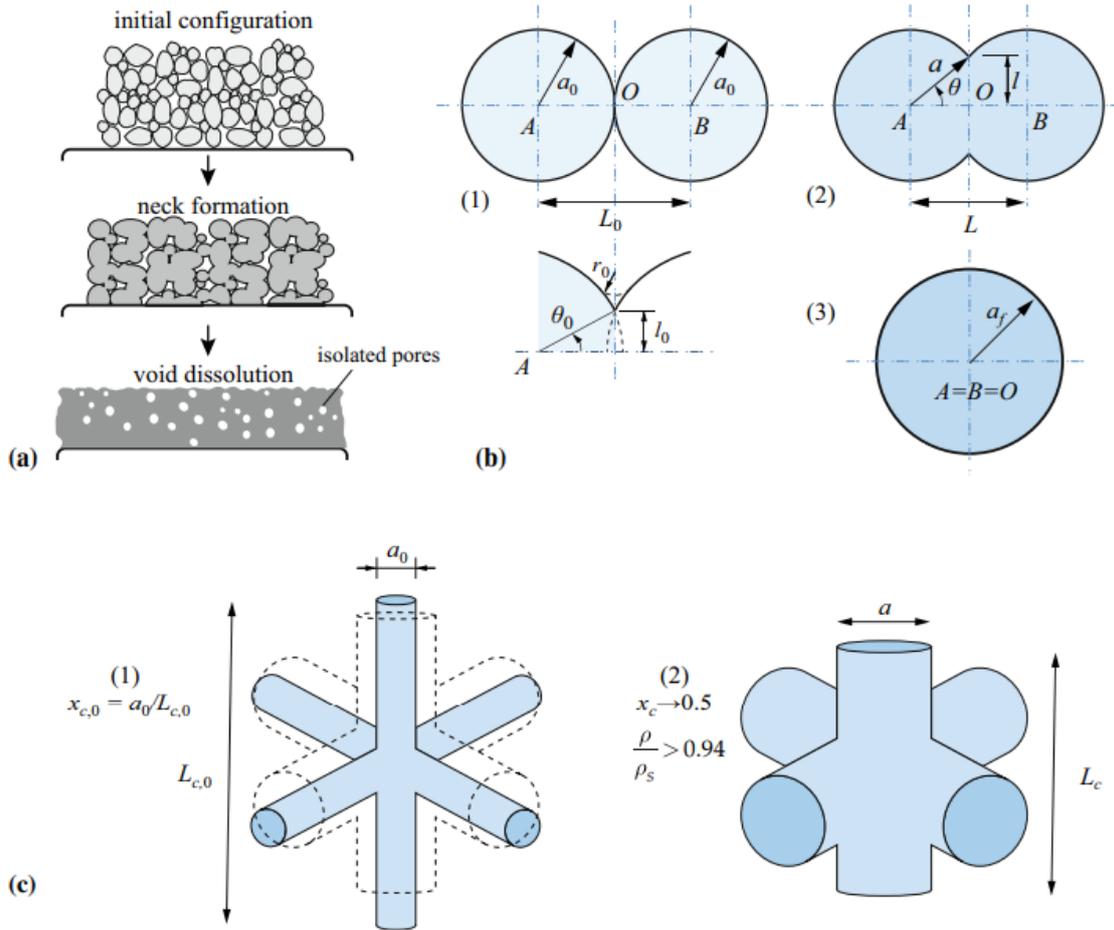


Figura 54: a) Schema del processo di densificazione in un letto di polvere polimerica, b) modello di Frenkel che descrive la coalescenza di due particelle sferiche, c) modello di Scherer a cilindri intersecati [1].

I modelli basati esclusivamente sui fenomeni di viscosità e tensione superficiale possono descrivere in modo soddisfacente il processo solamente fino a quando non viene raggiunta la condizione dei pori isolati, ovvero quando la densità relativa della polvere supera lo 0,94 (nel modello di Scherer ciò corrisponde a un rapporto di aspetto dei cilindri $x_c = 0,5$). Nella seconda fase della sinterizzazione, la densificazione procede attraverso il collasso dei pori, o bolle di gas, intrappolate nel fuso. Pertanto, sono necessari modelli differenti, che descrivano la contrazione delle bolle e la successiva diffusione del gas nella massa fusa circostante. La prima descrizione proposta è il modello di Mackenzie et al., che approssima il processo di densificazione al restringimento di una bolla sferica in un continuum viscoso incomprimibile. Successivamente vennero proposti modelli che considerassero la pressione dell'aria intrappolata nei pori [1].

Il modello di Mackenzie può essere descritto attraverso il parametro di densificazione isoterma $K_s = (\gamma n_G^{1/3}) / \eta$ (già introdotto anche nel modello di Scherer) poiché le uniche grandezze rilevanti sono la tensione superficiale e la viscosità (n_G rappresenta invece il numero di pori per unità di volume, il quale si ottiene da analisi sperimentali della microstruttura della polvere). Questo coefficiente dipende dalle proprietà fisiche rilevanti nel processo di sinterizzazione e dalla microstruttura del letto, esso permette di confrontare l'evoluzione della densità apparente in termini di un tempo di densificazione adimensionale. Il tasso di densificazione è dato dalla seguente espressione:

$$\bar{t}_s = \frac{2}{3} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{\rho_s} \int_{\rho_c}^{\rho} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s} \right)^{2/3} \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{-1/3} d\rho$$

Equazione 23: Espressione per il calcolo del tasso di densificazione secondo il modello Mackenzie [1]

Nel grafico in figura 55 sono messi a confronto i tassi di densificazione previsti dai diversi modelli e rispetto ai dati sperimentali [1].

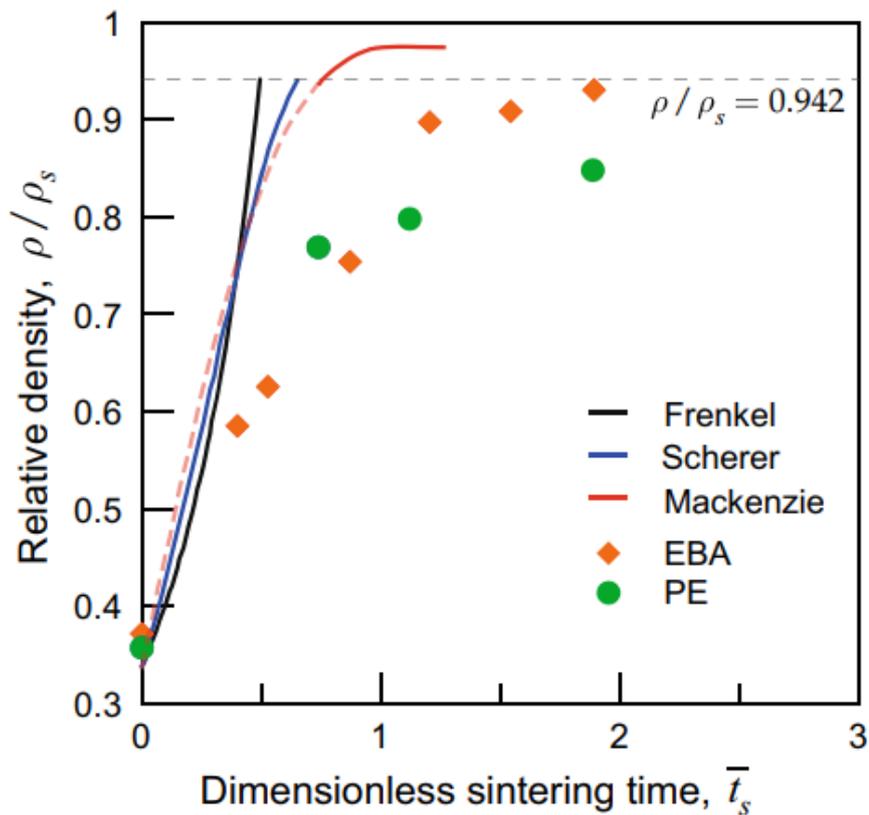


Figura 55: Densità relativa in funzione del tempo di sinterizzazione adimensionale \bar{t}_s per i diversi modelli analitici nominati. I dati sperimentali provengono da sinterizzazione isoterma di polipropilene a bassa densità (PE) ed etilene-butir-acrilato (EBA), un copolimero di polietilene a bassa cristallinità con alta viscosità [1].

5.3.3. Modelli del comportamento meccanico

Nei processi di stampaggio per SLS, i meccanismi che potrebbero influenzare le proprietà meccaniche dei componenti sinterizzati sono molti. tuttavia solo un numero limitato di indagini sono state dedicate alla descrizione del comportamento meccanico, attraverso la soluzione del problema termomeccanico accoppiato. la porosità delle parti è il fattore che influenza maggiormente il comportamento meccanico delle parti stampate, soprattutto per quanto riguarda le proprietà elastiche. L'anisotropia delle parti, la rugosità superficiale e le tensioni residue indotte dal calore sono ulteriori problemi della SLS che hanno un impatto negativo rilevante sulle prestazioni meccaniche. È noto come i polimeri termoplastici sottoposti a stress mostrino un comportamento dipendente dal tempo e dalla temperatura, per cedere in fine secondo un meccanismo duttile. Rispetto ai polimeri puramente amorfi, la deformazione relativa alla fase cristallina richiede una modellizzazione a sé stante, la quale può essere ottenuta scomponendo la deformazione secondo un opportuno schema reologico. Viene di seguito presentato a titolo di esempio lo studio proposto da Schneider e Kumar per descrivere la tensione uniassiale e la compressione dei campioni di PA12 fabbricati da SLS, è stato adottato un modello di materiale a tre reti adatto a descrivere il comportamento termoviscoplastico dei polimeri al di sotto della Tg. Questo modello è composto da tre diversi sistemi dashpot / molla disposti in parallelo (come raffigurato nello schema in figura 56a), Le curve sforzo-deformazione sperimentali e simulate sono invece illustrate nella figura 56b [1].

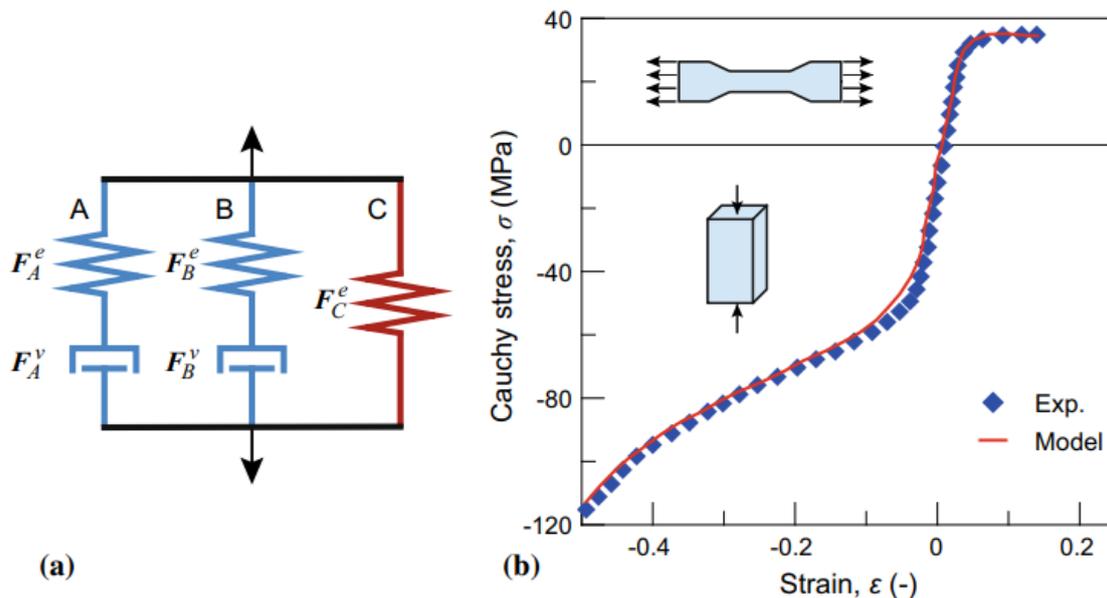


Figura 56: a) Schema reologico del modello termoviscoplastico a tre reti e b) relativa curva di risposta sforzo-deformazione in trazione e compressione (confrontata con quella sperimentale) per provini di PA12 [1].

Altri studi si sono invece concentrati sull'analisi del cedimento duttile, come quello portato avanti da Paolucci et al. su campioni di PA12 prodotti per SLS. Per descrivere lo stress di snervamento dipendente dalla velocità e dalla temperatura è stata utilizzata una forma modificata della teoria del flusso attivato di Ree-Eyring:

$$\sigma_y(\dot{\epsilon}, T) = \frac{k_B T}{V_1^*} \sinh^{-1} \left[\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{0,1}} \exp \left(\frac{\Delta E_1}{RT} \right) \right] + \frac{k_B T}{V_2^*} \sinh^{-1} \left[\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{0,2}} \exp \left(\frac{\Delta E_2}{RT} \right) \right]$$

Equazione 24: Equazione di Ree-Eyring modificata per il calcolo del carico di snervamento [1]

- $\dot{\epsilon}$ = velocità di deformazione
- V = volume di attivazione
- $\dot{\epsilon}_0$ = fattore di velocità
- 1,2 = pedici correlati rispettivamente alla deformazione intralamellare e interlamellare

La tensione di snervamento del materiale è mostrata nella curva in figura 57, per differenti velocità di deformazione e temperature. Si nota un cambiamento di pendenza, il quale è dovuto all'attivazione dei diversi meccanismi nella struttura del polimero [1].

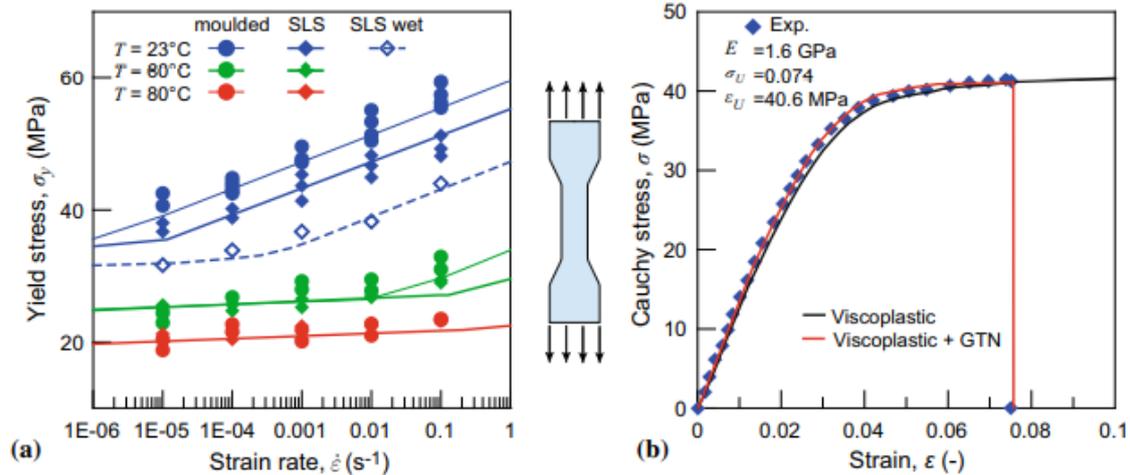


Figura 57: Comportamento a trazione di provini realizzati in PA12, confronto tra previsione del modello e dati sperimentali: a) carichi di snervamento di campioni stampati ad iniezione e tramite SLS, a diverse temperature e velocità di deformazione, uno dei quali è testato per un'umidità relativa del 75%, b) curva sforzo-deformazione ($T = 23^\circ\text{C}$; $\dot{\epsilon}_0 = 0,001$; $\sigma_y = 17,5 \text{ MPa}$) [1]

Confrontando il carico di snervamento dei provini SLS rispetto a quelli ottenuti dallo stampaggio a compressione ci si rende conto dell'esistenza di un gap rilevante, specialmente a elevate velocità di deformazione applicate e temperature al di sotto della T_g . Si ipotizza che questa differenza sia attribuibile al più alto grado di cristallinità dei componenti sinterizzati, poiché al di sotto della T_g è la frazione amorfa interlamellare a contribuire principalmente alla resistenza del materiale. Un altro fattore importante è la presenza di umidità (riduce la T_g), della quale si può considerare l'influenza utilizzando il medesimo modello e sostituendo T con una temperatura apparente $T' = T + (T_g - T_{g,wet})$, nell'equazione 24. In pratica, l'effetto sulle proprietà meccaniche è analogo ad un aumento della temperatura ambientale [1].

I gradienti termici che si sviluppano nella massa di materiale in lavorazione sono, come già enunciato, tra le principali fonti di imprecisione. Sono quindi stati sviluppati dei modelli al fine di prevedere la deformazione attesa delle parti polimeriche realizzate mediante SLS, ad esempio adottando una relazione costitutiva elastoplastica per studiare l'influenza dei gradienti termici che si sviluppano. È stato inoltre osservato che non solo il gradiente di temperatura ma anche la cristallizzazione disomogenea può contribuire al ritiro del materiale, in modo talvolta differenziale e provocando quindi delle deformazioni. Il comportamento meccanico del polimero viene predetto in questo caso da un modello di Maxwell viscoelastico generalizzato, nel quale i tempi di rilassamento di ciascun ramo vengono spostati secondo una sovrapposizione tempo-cristallizzazione-temperatura, seguendo un approccio analogo a quello adottato per i polimeri reticolati. Durante la fase di raffreddamento, il trasferimento di calore è regolato dalla seguente equazione (si tratta di una forma più specifica dell'equazione 16):

$$\rho_c c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_c \nabla T) + \rho_c h_c \frac{\partial \alpha}{\partial t}$$

Equazione 25: Forma specifica dell'equazione generale del trasferimento tridimensionale del calore [1]

È stato recentemente proposto un modello termomeccanico per prevedere con precisione le tensioni residue, il ritiro e la deformazione delle parti polimeriche. Sono state incluse sia le fasi di riscaldamento che di raffreddamento in un modello numerico agli elementi finiti, considerando le deformazioni indotte dalla ricristallizzazione nel materiale. In particolare, il materiale polimerico è stato modellato come un solido elastico-plastico, dove l'incremento di deformazione è esprimibile come una somma algebrica di deformazioni, date dal contributo elastico, plastico, termico e di cristallizzazione [1].

5.4. Materiali processati in SLS

Fin dalla sua invenzione, la sinterizzazione laser si è rivelata molto interessante grazie alla sua capacità di elaborare un'ampia gamma di materiali, inclusi metalli, cere, ceramiche e naturalmente polimeri, una quantità di materiali superiore, ad esempio, alla VP. Essa consente anche la combinazione di più materiali, come le polveri metallo-polimero (si tratta tuttavia di combinazioni che prevedono la miscelazione omogenea di polveri, niente a che vedere con le combinazioni ottenibili invece con la FDM). La maggior parte dei polimeri processati sono termoplastici semicristallini, con le poliammidi che costituiscono la quota predominante. Altri termoplastici processabili includono polietilene (PE), polipropilene (PP), policaprolattone (PCL), anche alcuni elastomeri come il poliuretano termoplastico (TPU) e polimeri ad alte prestazioni come polieterchetone (PEK), polietereterchetone (PEEK) e miscele polimeriche. Tra i polimeri amorfi si trovano invece policarbonato (PC), poli (metilmetacrilato) (PMMA) e polistirene (PS). La gamma di materiali polimerici sinterizzabili è in continua espansione, ma è ancora limitata rispetto alla produzione tradizionale, principalmente a causa di una comprensione insufficiente della relazione completa tra materia prima, trasformazione nel processo e proprietà finali. Inoltre, per alcuni polimeri amorfi come il PC, risultano molto più facili ed economici i metodi di lavorazione tradizionali, a scapito di una scarsa qualità di sinterizzazione. Si trova invece un fronte più favorevole per i polimeri ad alte prestazioni, in applicazioni specifiche dove è richiesta un'eccezionale resistenza meccanica, termica e chimica, sebbene il costo elevato limiti la loro diffusione [1].

Il requisito principale per polveri polimeriche utilizzate è che queste siano in grado di assorbire energia alla lunghezza d'onda del laser in modo efficiente. Questo poiché, com'è noto, durante la scansione del laser solo una frazione dell'energia viene assorbita dalle particelle sulla superficie del letto di polvere, a causa della riflessione e della rifrazione del laser alle interfacce gas/particella e della trasmissione della luce attraverso di esse. La maggior parte dei polimeri processati contiene legami C-H che assorbono bene alla lunghezza d'onda di 10,6 μm , ed è per questo motivo che i laser a CO₂ sono i più utilizzati nei sistemi SLS commerciali, in caso contrario possono rivelarsi necessari assorbitori di luce appropriati per garantire un'assorbanza sufficiente. Per altre tecnologie simili, come il processo MJF (per il quale invece del laser vengono utilizzate le lampade IR per eseguire la scansione su un letto di polvere), la sinterizzazione selettiva delle particelle è consentita solo dalla deposizione selettiva di un agente di fusione che migliora l'assorbibilità della polvere all'irradiazione IR [3].

Nella sezione precedente è già stata trattata l'importanza delle proprietà termiche del polimero per la sua corretta applicazione in SLS, nonché gli accorgimenti necessari come la corretta temperatura di preriscaldamento (il più vicino possibile alla T_m dei polimeri semicristallini o alla T_g dei polimeri amorfi) per abbassare l'energia laser necessaria per fonderli o sinterizzarli. Oltre che per ridurre il gradiente di temperatura tra le sue regioni sinterizzate e non sinterizzate, così da mitigare il ritiro non uniforme delle parti sinterizzate (specialmente nei bordi e contorni ed in modo più marcato per i polimeri semicristallini). Quando si sceglie con quale polvere stampare è quindi opportuno conoscerne la finestra di sinterizzazione, oppure determinarla per via sperimentale, magari mediante una calorimetria a scansione differenziale dinamica (DSC) [3].

I polimeri che hanno finestre di sinterizzazione più larghe sono preferiti rispetto a quelli che hanno finestre di sinterizzazione più strette. Ad esempio, la polvere SLS commerciale più popolare, ovvero la PA12, ha una larghezza della finestra di sinterizzazione compresa tra 20 e 30 ° C, tant'è che viene utilizzata come riferimento per lo sviluppo di nuovi materiali. È stato inoltre dimostrato che i polimeri con un'energia di attivazione della cristallizzazione più elevata, come il polioossimetilene (POM), sono più sensibili alle piccole variazioni di temperatura, il che li rende più inclini a una rapida cristallizzazione anche a una temperatura leggermente inferiore alla loro temperatura di cristallizzazione, e sono quindi estremamente suscettibili alla deformazione e più difficili da processare [3].

Anche l'intervallo di fusione è un requisito cruciale per il processo di sinterizzazione. Un polimero con un intervallo di fusione stretto e un picco di fusione netto è preferibile perché una temperatura del letto di polvere ideale T_b dovrebbe essere vicina a T_m ma inferiore a T_{onset} , come discusso in precedenza. Inoltre, un polimero con un ampio intervallo di fusione forma cristalli le cui lamelle che variano notevolmente in spessore, tanto che alcune potrebbero essere così sottili da sciogliersi a temperature inferiori di T_b . La capacità termica specifica rientra anch'essa tra le proprietà fondamentali da considerare nella scelta del materiale, in quanto è correlata alla quantità di energia necessaria per la sinterizzazione. È in fatti desiderabile un valore di ΔH di fusione elevato, principalmente a causa dell'aumentata soglia termica delle particelle di polvere adiacenti alla regione sinterizzata. Di conseguenza, la fusione involontaria delle particelle di polvere vicine viene ridotta al minimo ed aumenta la precisione dimensionale delle parti stampate [3].

La scelta tra un polimero semicristallino o amorfo, e quindi le precauzioni da prendere, sono legate anche al ritiro volumetrico dopo il raffreddamento dal suo stato di ammorbidimento o fusione per i medesimi motivi già discussi in precedenza. Il ritiro del polimero può essere misurato mediante dilatometria volumetrica. Le PA hanno una contrazione relativamente bassa (3-5%) rispetto ai polimeri altamente cristallini come il polietilene ad alta densità (HDPE), la cui contrazione può arrivare fino al 13%. Il comportamento reologico dei polimeri è un altro elemento essenziale da considerare. Per i motivi trattati in precedenza, i polimeri con η_0 (viscosità in assenza di taglio) inferiore hanno tassi di coalescenza più elevati e possono quindi essere stampati maggiormente dense e resistenti entro un dato intervallo di tempo. Al contrario, se η_0 è alto è più facile che si formino vuoti e trappole d'aria. Il valore η_0 di un polimero viene solitamente misurato con reometri a piastre coniche o parallele, occasionalmente l'indice di flusso del fuso (MFI) per ottenere un riferimento approssimativo. All'aumentare della temperatura, la viscosità dei polimeri amorfi come l'ABS diminuisce gradualmente quando $T > T_g$. Al contrario dei semicristallini come PA12 che mostrano invece una diminuzione rapida della viscosità quando $T > T_m$. È riportato a titolo di esempio il valore η_0 di PA12: 1400 Pa · s a 210 ° C [3].

Lo stato fisico della polvere polimerica a livello microscopico, ovvero la morfologia, le dimensioni e la distribuzione delle dimensioni delle particelle, ha un effetto decisivo sul comportamento del flusso della polvere e sulla densità di impaccamento a livello macroscopico, il quale influenza la deposizione di uno strato liscio e omogeneo. Per un buon flusso e un'elevata densità di impaccamento della polvere è necessario che vi sia una bassa adesione e attrito tra le particelle, per questo motivo sono preferibili particelle sferoidali e con una stretta distribuzione gaussiana. In questo modo è assicurato un contatto minimo tra le stesse. L'intervallo ideale di dimensioni delle particelle è 20–80 μm . Con la distribuzione gaussiana, i vuoti tra le particelle più grandi possono essere riempiti da quelle più piccole, ottenendo così un'elevata densità di impaccamento della polvere. Inoltre, Le particelle più piccole sinterizzano più velocemente grazie alla loro maggiore velocità di coalescenza (nonostante abbiano la stessa temperatura di fusione delle particelle più grandi), il che favorisce una maggiore densità nelle parti finali. Le dimensioni ridotte dei diametri consentono anche di utilizzare uno spessore dello strato inferiore, riducendo l'effetto gradino ed aumentando così la finitura superficiale e risoluzione. Esiste tuttavia un limite inferiore per le dimensioni, se sono troppo piccole le particelle si spargono con difficoltà a causa delle forze statiche e della coagulazione (tendono maggiormente a formare aggregati). Inoltre, è più probabile che si ammorbidiscano o addirittura si sciolgano prematuramente, specialmente per un polimero con un ampio intervallo di fusione [3].

Non è stato purtroppo ancora sviluppato un metodo standardizzato per caratterizzare il comportamento del flusso di polvere durante il processo SLS. La scorrevolezza della polvere può comunque essere valutata in condizioni statiche e dinamiche, anche se i parametri utilizzati sono validi solo per il particolare campo di flusso applicato durante la misurazione. Gli indici più comuni per valutare la scorrevolezza sono il rapporto di Hausner (HR), l'angolo di riposo e la portata attraverso un orifizio. L'HR è definito come il rapporto tra i valori di spillatura e densità apparente, viene molto utilizzato sia negli studi che nella pratica di produzione grazie alla sua facilità di misurazione. le polveri con $HR \leq 1,25$ sono considerate scorrevoli, mostrano quindi bassi angoli di riposo e un'elevata portata attraverso l'orifizio [3].

Ad oggi esistono appositi macchinari che analizzano il comportamento a valanga delle polveri mentre queste ruotano in un tamburo campione. Questi analizzatori permettono di impostare le condizioni di temperatura, dinamiche e di stress simili a quelle dell'SLS ed hanno quindi rivoluzionato le fasi di misurazione della fluidità e scelta della polvere. La deposizione di polvere può essere simulata dagli apparecchi di applicazione di film, poiché il loro movimento meccanico è simile a quello dei sistemi di ricopertura degli strati (rulli e spazzole) nelle stampanti SLS. Utilizzando infatti un applicatore a pellicola, il quale viene prima modificato con una bilancia e una piastra di misurazione, si può misurare la massa della polvere distribuita su un volume di strato noto. È quindi possibile calcolare la densità dello strato, che fornisce anche una misura quantitativa della scorrevolezza della polvere. La figura 58 sottostante riassume i requisiti principali dei materiali per SLS. Le proprietà intrinseche, come le proprietà ottiche, termiche e reologiche, sono determinate dalla chimica e dalla struttura molecolare del polimero e non vengono facilmente influenzate da fattori esterni, mentre le proprietà estrinseche come le dimensioni, la forma e la distribuzione sono largamente controllate dai processi di produzione delle polveri [3].

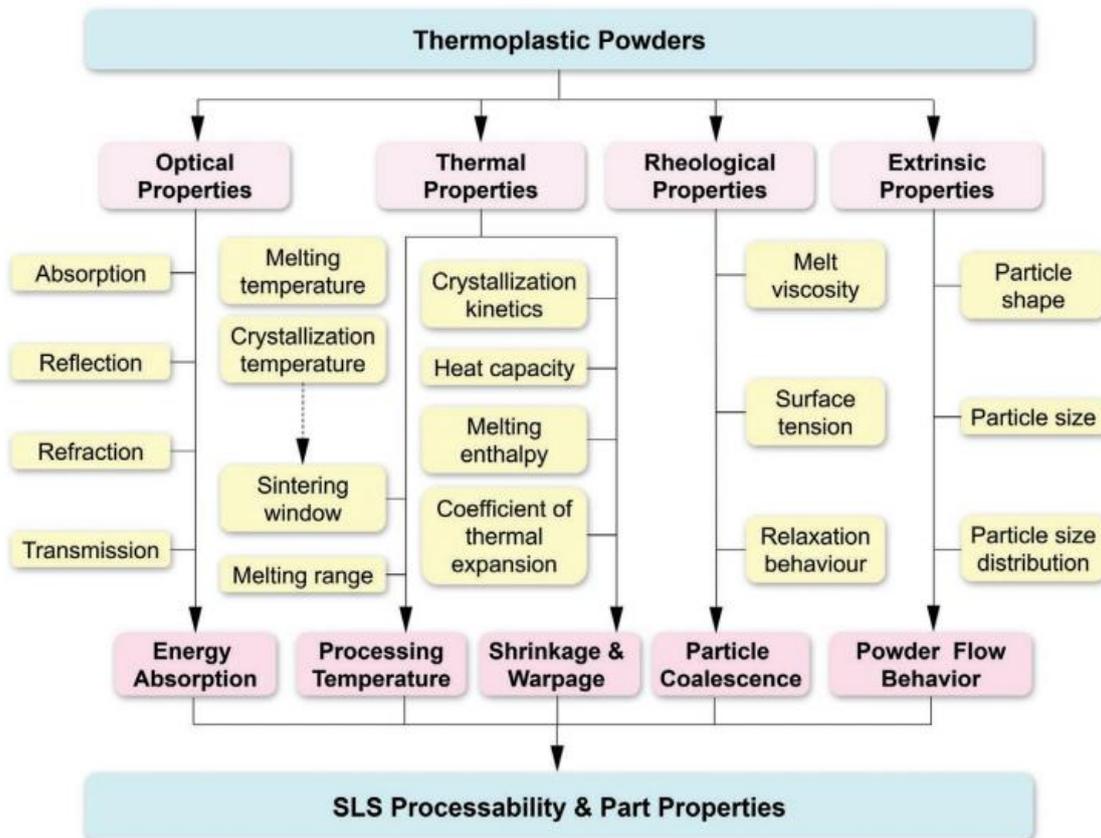


Figura 58: Principali proprietà delle polveri e dei materiali e loro influenza sul processo di SLS e sulle proprietà finali dei pezzi stampati [3]

5.4.1. Polveri di polimero puro

Volgendo uno sguardo ai dati di produzione annuale dei polimeri, si evince come la quantità in peso di polimeri processati in SLS è solo una quantità infinitesimale rispetto alle tecniche tradizionali. Il mercato dei polimeri SLS (1500 tonnellate all'anno) è infatti solo 1 / 200.000 di quello dell'intero mercato attuale dei polimeri. A ciò vi si aggiunge il costo delle polveri polimeriche per SLS che arriva fino a 30 volte quello delle loro controparti massive. Si tratta di un inconveniente dei severi requisiti che le polveri devono soddisfare per essere adatte alla tecnologia SLS. Il mercato è infatti incentrato più su applicazioni particolari, dove sono utilizzati soprattutto polimeri tecnici basati su PA. Tra questi la PA12 rappresenta circa il 90% del mercato dei materiali SLS (nonostante occupi solo l'8% della quota di mercato globale dei polimeri). tuttavia, la ricerca in atto è in continuo avanzamento e sempre più polimeri (o li stessi polimeri in maggiore quantità) stanno venendo approcciati a questa tecnologia. Il diagramma piramidale in figura 59 mostra appunto lo scenario attuale per le diverse categorie di polimeri (in base al costo) e divisi tra polimeri amorfi e semicristallini. Questi ultimi ricoprono un ruolo di maggioranza per disponibilità attuale e ricerca in laboratorio, si può inoltre notare come la maggior parte delle polveri è ancora limitata alla fase di indagine [3].

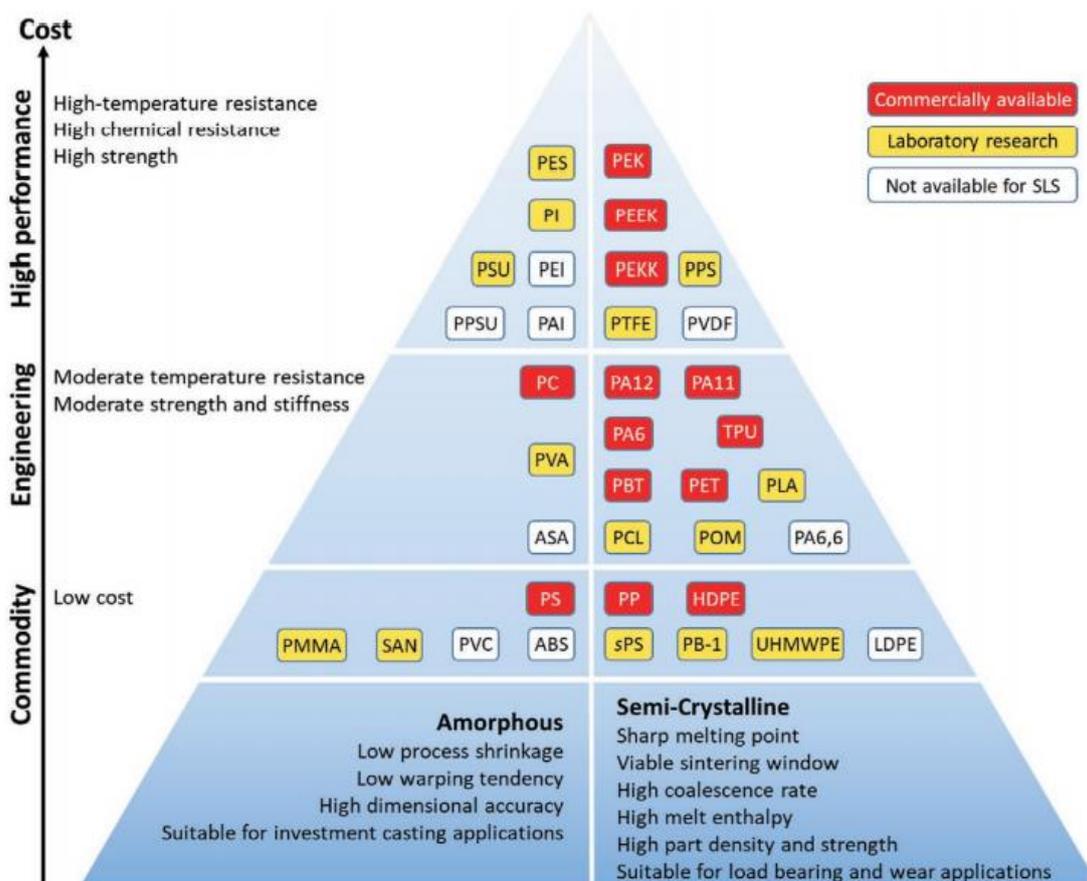


Figura 59: Overview delle polveri polimeriche per SLS attualmente in commercio, non disponibili o in fase di ricerca, divise per categorie e cristallinità [3]

Oltre alle poliammidi, altri polimeri tecnici utilizzati sono i poliesteri (come il PET e il PBT), i polieterei (ad esempio il POM) e gli elastomeri termoplastici (TPE). Sono comunque in commercio anche polveri di polimeri di base (le cosiddette commodities), come polipropilene (PP) ed il polietilene ad alta densità (HDPE) ed è in fase di ricerca il PE ad altissimo peso molecolare (UHMWPE). Non mancano ovviamente anche polimeri ad alte prestazioni, come polietere etere chetone (PEEK), polietere chetone (PEK), polietere chetone chetone (PEKK) e polifenilene solfuro (PPS). Il processo di preparazione della polvere è di grande importanza per il corretto funzionamento in SLS, per i motivi descritti in precedenza legati alle caratteristiche dei grani. Le polveri polimeriche sono spesso prodotte sotto forma di pellet e occasionalmente vengono anche ottenute da monomeri tramite polimerizzazione diretta. La tabella 8 sottostante fornisce una sommaria classificazione dei metodi per la produzione di in tre categorie: metodi meccanici, metodi basati sulla soluzione e basati sulla fusione [3].

Tabella 8: Categorie di produzione delle polveri polimeriche, con relativi vantaggi, svantaggi e applicazioni [3]

Powder preparation method		Material	Pro and con
Mechanical	Cryogenic grinding	PA11 ^[138] TPU ^[139] PP ^[140] PE ^[141] PS ^[142] PBT/PC ^[143]	<ul style="list-style-type: none"> • Simple process, widely used • Suitable for most polymers • Irregular particle shape • Poor powder flowability • Particle rounding or other post-processing treatment required
	Wet grinding	PBT ^[144] POM ^[144] PS ^[144] PEEK ^[145]	<ul style="list-style-type: none"> • Lower energy consumption than cryogenic grinding • Irregular particle shape • Poor powder flowability • Particle rounding or other post-processing treatment required
Solution-based	Dissolution-precipitation/Thermally induced phase separation	PA12 ^[129,133,146] PA11 ^[138] PA6 ^[147] PP ^[148] POM ^[149] PC ^[150]	<ul style="list-style-type: none"> • Potato-shaped particles • Good powder flowability • Complex and time-consuming procedure • Specific process know-how required • Solvent intensive
	Direct polymerization	PA12 ^[133,151]	<ul style="list-style-type: none"> • Spherical particle shape • Good powder flowability • Narrow unimodal particle size distribution • Complex and time-consuming procedure • Specific process know-how required
Melt-based	Melt emulsification/Coextrusion	PP ^[133] PE ^[152] PBT ^[152] PA12 ^[153]	<ul style="list-style-type: none"> • Spherical particle shape • Good powder flowability • Extrusion equipment readily available • Continuous production possible • Complex and time-consuming procedure • Post-processing required

Il metodo meccanico consiste principalmente in un processo di macinazione meccanica, mediante il quale i pellet di alcuni millimetri vengono frantumati in polveri micrometriche, all'interno di un mulino. Per i polimeri viscoelastici è necessario fragilizzare il materiale con un refrigerante criogenico (ad esempio azoto liquido), questo ha anche l'importante compito di ridurre il calore generato durante il processo di macinazione, che potrebbe altrimenti degradare le catene polimeriche. Il processo prende quindi spesso il nome di macinazione criogenica. Un flusso continuo di azoto liquido causa però un elevato consumo di energia, è stato quindi sviluppato un processo di macinazione alternativo denominato macinazione a umido, che utilizza solventi organici (ad esempio, etanolo ed esano) come refrigeranti [3].

I processi di macinazione meccanica sono molto versatili. tuttavia, essi producono particelle di polvere dalla forma irregolare e ciò rappresenta il loro più grande svantaggio. Per affrontare questo problema è stato sviluppato un metodo di post-elaborazione che coinvolge l'arrotondamento delle particelle (si ricorda come la forma sferoidale sia molto importante in SLS per ottenere gli adeguati flussi di polvere). Le particelle macinate vengono immesse in un reattore downer dove vengono disperse, fuse e arrotondate per effetto della tensione superficiale. Una volta solidificate nuovamente, avranno ottenuto la richiesta sfericità. Questo metodo di post-elaborazione è versatile e scalabile, può essere applicato a qualsiasi polimero che possa essere macinato e fuso senza incorrere in degradazioni, cioè la maggior parte dei termoplastici e delle miscele termoplastiche come PS e PBT / PC [3].

Il metodo basato sulla soluzione presenta numerose varianti. Quella più ampiamente utilizzata è la separazione di fase indotta termicamente. Il processo consiste nel disciogliere un polimero in un solvente ad alte temperature e spesso anche ad alta pressione. Successivamente, la soluzione viene raffreddata ad una velocità controllata così da consentire alle particelle di polimero di precipitare. Il processo di dissoluzione-precipitazione è in grado di produrre particelle di polvere di dimensioni micrometriche e con forma sferica, il tutto mantenendo un buon controllo sulla dimensione delle particelle e sulla distribuzione delle dimensioni. Le polveri di PA12 commerciali vengono prodotte in questo modo e può essere utilizzato anche per PP, PC e POM. Un altro metodo di largo utilizzo basato su una soluzione è la polimerizzazione diretta dei monomeri in particelle di polvere. Si tratta di un processo di polimerizzazione diretta, nel quale i monomeri vengono inizialmente dispersi o disciolti in un solvente e successivamente stabilizzati in goccioline sferiche o micelle con l'ausilio di idonei tensioattivi. l'aggiunta di un iniziatore innesca la reazione di polimerizzazione che trasforma le micelle in particelle solide di polimero. Questo metodo ha il vantaggio di consentire un buon controllo del peso molecolare medio delle catene e della dimensione delle particelle [3].

Il terzo ed ultimo dei principali metodi di preparazione della polvere è quello basato sulla fusione. La tecnica utilizzata è l'emulsificazione da fusione, nota anche come coestrusione. Il polimero di interesse viene prima miscelato allo stato fuso con un polimero incompatibile o immiscibile in modo che si formino due fasi, il polimero di interesse deve costituire la fase discontinua sotto forma di piccole gocce sferiche, mentre l'altro polimero costituisce la matrice. Questa struttura può essere ottenuta in seguito a sollecitazioni di taglio e allungamento, ad esempio mediante estrusione, formando un'emulsione fusa. L'emulsione viene quindi raffreddata e la matrice viene successivamente sciolta in un solvente adatto (di solito si usano polimeri solubili in acqua, per i vantaggi economici ed ambientali) lasciando particelle di polvere sferiche del polimero di interesse (insolubile) che possono essere recuperate mediante filtrazione e setacciatura. Questo metodo viene molto utilizzato con le poliolefine, come il PP, inquanto sono altamente idrofobiche e resistenti alla degradazione chimica, utilizzando una fase continua solubile in acqua. Anche polveri di altri polimeri, come PBT e PA12, sono state prodotti in questo modo, impiegando però fasi della matrice e solventi differenti [3].

I polimeri amorfi sono stati i primi ad essere utilizzati per SLS. Nonostante la loro elevata viscosità anche oltre la Tg ed i problemi che ne derivano (coalescenza solo parziale e resistenze inferiori), questa categoria di polimeri, in particolare PS e PC, è apprezzata per un basso contenuto di ceneri residue delle parti stampate ed un'elevata precisione dimensionale grazie alla loro bassa contrazione di processo (appena 0,5-1,5% e principalmente di tipo termico), il che rende questi polimeri ideali per le applicazioni di microfusione. La porosità che si ottiene non porta però solo svantaggi, inquanto il problema comune dell'espansione e della rottura dovute alla formazione di gas di decomposizione durante il processo può essere mitigato proprio grazie all'elevata quantità di pori delle parti stampate, che consente la fuoriuscita dei gas. Grazie al suo basso coefficiente di espansione termica, e quindi maggiore precisione dimensionale, il PS è preferito al PC ed è quindi più richiesto nel mercato dei materiali SLS. Con questa tecnologia è anche possibile produrre modelli più resilienti utilizzando PS ad alto impatto, il quale ha sinterizzabilità comparabile a PS ma migliori proprietà meccaniche (dovute alla presenza di una fase discontinua di polibutadiene). In altri casi, le proprietà meccaniche delle parti stampate possono essere migliorate sfruttando le porosità interconnesse per eseguire una postinfiltrazione con termoindurenti come acrilico o resina epossidica [3].

Al di là degli accorgimenti per i polimeri amorfi, se si vogliono ottenere pezzi con un grado di consolidamento molto elevato la strategia migliore è utilizzare polimeri termoplastici semicristallini. Le proprietà meccaniche delle parti stampate con questi materiali (sebbene possa essere ancora presente un certo grado di porosità) possono avvicinarsi e possibilmente anche superare quelle delle loro controparti stampate a iniezione. Di conseguenza, le termoplastiche semicristalline sono preferite rispetto alle termoplastiche amorphe per produrre componenti funzionali, è quindi comprensibile come queste siano state studiate più ampiamente. Un largo campo di applicazione per polimeri ingegneristici semicristallini si trova nella sostituzione dei materiali tradizionali nell'industria automobilistica, tessile, alimentare ed elettronica. Tra quelli stampati con SLS sono inclusi i già citati PA, poliesteri e polietilene. Una caratteristica unica delle PA è la loro capacità di formare legami idrogeno tra gruppi ammidici, che conferisce loro punti di fusione intrinsecamente elevati e buone proprietà meccaniche [3].

Le polveri di PA12 godono di una lavorabilità particolarmente buona, ciò è dovuto all'elevata congruenza tra le proprietà di questa poliammide e le proprietà intrinseche ed estrinseche richieste per SLS. Queste polveri sono infatti più tolleranti alle variazioni di temperatura e quindi più facili da lavorare, grazie alle loro ampie finestre di sinterizzazione (di 20–30 ° C). Il loro punto di fusione relativamente alto di ≈ 180 ° C li rende inoltre più resistenti alla degradazione in fase di lavorazione. Le polveri PA12 commerciali più vendute sono quelle fornite da Evonik e distribuite tramite EOS e 3D-Systems rispettivamente come PA 2200 e Duraform PA (Figura 60a). questa azienda prepara le sue polveri di PA12 con il metodo di precipitazione-dissoluzione, che genera una cristallinità maggiore grazie all'elevata mobilità delle catene polimeriche durante il processo. Questo fatto promuove anche la crescita di lamelle più grandi con punti di fusione più elevati, portando quindi a finestre di sinterizzazione molto più ampie rispetto alla materia prima convenzionale [3]. Le caratteristiche sopra citate sono meglio evidenziate in figura 60.

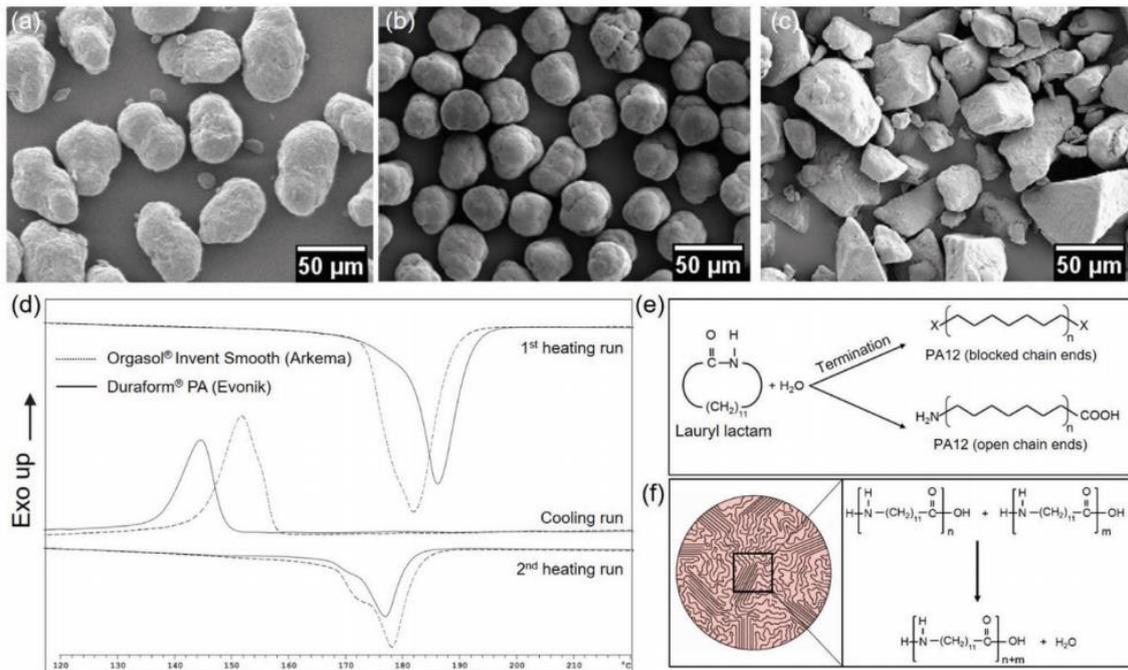


Figura 6010: Immagini SEM delle polveri ottenute dai tre diversi metodi descritti: a) dissoluzione-precipitazione (PA12), b) polimerizzazione diretta (PA12), c) macinazione (PA11). d) Curve DSC delle polveri PA12 prodotte da Arkema ed Evonik, si nota la differenza tra le finestre di sinterizzazione. e, f) Schema dell'end-capping della catena polimerica e dei suoi effetti sulla variazione del peso molecolare [3]

L'elevata mobilità delle catene durante il processo di dissoluzione-precipitazione può inoltre essere sfruttata anche per convertire un materiale amorfo, ad esempio PC, in un materiale semicristallino, cosa altrimenti impossibile con i processi di macinazione. Ciò è particolarmente vantaggioso perché permette di ampliare la gamma di polveri semicristalline che possono essere utilizzate in SLS. Un'altra nota azienda produttrice di queste polveri è la Arkema, la quale utilizza invece un sistema a polimerizzazione diretta, ottenendo polveri di PA12 sferiche commercializzate come Orgasol Invent Smooth. La polvere di PA12 preparata in questo modo mostra una finestra di sinterizzazione minore (10–15 °C), ma ha una migliore sfericità e una distribuzione delle dimensioni più stretta. (caratteristiche mostrate rispettivamente in figura 60b e 60d). Inoltre, le catene polimeriche della polvere PA12 prodotte da Arkema sono endcapped, ovvero presentano sostituenti terminali modificati in modo che non si verifichi la condensazione, mentre quelle prodotte da Evonik non lo sono (Figura 60e, f). Di conseguenza, la viscosità del fuso della polvere di PA12 di Arkema è fissa, mentre quella della polvere prodotta dalla Evonik aumenta con i cicli di processo successivi [3].

Un altro tipo di PA processato con queste tecnologie è la PA11, prodotta dalla polimerizzazione dell'acido 11-amminoundecanoico. La temperatura di fusione di questo polimero è situata a ≈ 190 °C e il suo vantaggio principale rispetto al PA12 è la maggiore tenacità e resistenza agli urti. Le polveri PA11 (in figura 60c) vengono normalmente preparate mediante macinazione meccanica, tendono quindi a mostrare un flusso più scarso rispetto alle polveri sferoidali. A ciò si aggiunge la loro finestra di sinterizzazione intrinsecamente più stretta (≈ 15 °C), rendendo queste polveri ulteriormente difficili da lavorare, rispetto ad esempio a quelle di PA12 [3].

Tra le PA importanti utilizzate in SLS va infine citata la PA6, caratterizzata da una buona resistenza termica, allo scorrimento e alla fatica. È appunto utilizzata per applicazioni che richiedono tali caratteristiche, soprattutto nell'industria automobilistica. Il modulo elastico e la resistenza trazione sono più elevati rispetto alla PA12 ed i prezzi dei pellet di PA6 sono inferiori del 70-80%, grazie all'applicazione più ampia e alla maggiore popolarità del PA6 rispetto alla PA12. Questi interessanti vantaggi hanno fatto sì che negli ultimi anni diverse aziende chimiche, come BASF e Solvay, abbiano iniziato a commercializzare polveri di PA6 per SLS, con i nomi di Ultrasint e Sinterline Technyl rispettivamente. Tuttavia, l'uso di questo polimero in SLS deve ancora affrontare molte sfide, in primo luogo la sua elevata temperatura di fusione ($\approx 220^\circ\text{C}$), che pur essendo un vantaggio per le applicazioni finali rischia di essere molto difficile (se non impossibile) da gestire per la maggior parte delle macchine SLS commerciali. In oltre le polveri di PA6 sono altamente igroscopiche e necessitano un pre-condizionamento prima della stampa onde evitare fragilità nelle parti finali [3].

Oltre alla fondamentale classe delle PA, stanno aumentando gli studi anche per gli altri polimeri citati in precedenza, come i poliesteri. Questa classe di polimeri tecnici viene prodotta da policondensazioni a stadi che formano legami estere lungo la spina dorsale delle catene. I più comuni e di largo impiego sono PET e PBT. Il primo è molto utilizzato nell'industria alimentare grazie alle sue proprietà barriera e di foodcontact, ma trova impiego anche nelle industrie tessili ed elettroniche (essendo un buon isolante elettrico) mentre il secondo trova maggior impiego in applicazioni tecniche e strutturali, per le maggiori proprietà di resistenza agli urti, chimica e termica. Sono prodotti dalla policondensazione tra acido tereftalico e glicole etilenico o 1,4-butandiolo. Aziende come SABIC e DSM hanno recentemente commercializzato polveri di questi polimeri per SLS. Il PET è altamente cristallino ed ha un picco di fusione a $\approx 250^\circ\text{C}$, il che lo porta ad avere i medesimi problemi della PA6. Presenta però una finestra di sinterizzazione di $\approx 50^\circ\text{C}$ che è molto più ampia di quella della PA12. Questa caratteristica aiuta a colmare il divario nei materiali SLS che in genere hanno T_m inferiore a 200°C o superiore a 300°C [3].

Nonostante l'elevata cristallinità, il PET presenta una bassa velocità di cristallizzazione, di conseguenza la maggior parte delle parti in PET prodotte per stampaggio a iniezione sono prevalentemente amorfe. Le condizioni di raffreddamento lento che si verificano in SLS permettono invece di fabbricare oggetti con cristallinità molto più elevata. Un ulteriore vantaggio delle polveri di PET è che queste, se non coinvolte nella fabbricazione delle parti, subiscono solo un piccolo aumento del peso molecolare e possono essere riutilizzate così come sono. A differenza delle polveri di PA12, che invece possono essere riutilizzate solo mescolandole con polveri vergini. Le polveri di PET inoltre possono anche provenire da una macinazione meccanica e la loro forma irregolare non impedisce di ottenere una precisione dimensionale, un modulo di flessione, una finitura superficiale e una resistenza superiori rispetto ai pezzi in PA12 [3].

Analogamente al PET, vengono prodotte per macinazione meccanica anche le polveri di PBT. Attualmente si produce il polimero destinato all' SLS con un 10% in moli di acido isoftalico che limita la velocità di cristallizzazione del PBT, poiché questa, diversamente dal caso del PET, è molto elevata per il PBT come omopolimero e comporterebbe un'alta probabilità di deformazione durante l'elaborazione. Il copolimero presenta anche una ridotta temperatura di fusione e può essere stampato per SLS utilizzando un valore T_b di 190 ° C. I provini in PBT prodotti con questa tecnologia hanno mostrato carichi di rottura in trazione a valori di 54,9 Mpa, con un allungamento a rottura di 3,41%, [3].

Tra i materiali processabili in SLS sono presenti anche i TPE. Si tratta di elastomeri termoplastici che, a differenza della maggior parte degli elastomeri termoindurenti, non sono reticolati chimicamente e possono quindi subire cicli ripetuti di fusione e cristallizzazione. I TPE esistono sotto forma di miscele e copolimeri a blocchi. Le prime sono prodotte da una miscela meccanica di polimeri semicristallini e amorfi, mentre un copolimero a blocchi è formato da blocchi discreti di domini cristallini e amorfi all'interno della stessa catena, ottenuti copolimerizzando due o più monomeri con tecniche particolari (utilizzando ad esempio speciali catalizzatori). I domini polimerici rigidi e cristallini agiscono da punti di richiamo stabili, mentre i domini morbidi e amorfi conferiscono il carattere elastomerico al materiale. Il TPU è il copolimero a blocchi più comune utilizzato per SLS. Viene prodotto dalla reazione tra diisocianati e dioli a catena lunga e corta per formare segmenti flessibili e rigidi, rispettivamente. Può essere prodotto con gradi diversi di elastomericità a seconda della struttura e del rapporto dei monomeri utilizzati.

La deformazione a rottura del TPU sinterizzato al laser supera generalmente il 200%, rendendo i componenti realizzati con questo materiale estremamente adatti per applicazioni che coinvolgono grandi deformazioni. In oltre le sue polveri possono essere riutilizzate numerose volte (≈ 14 cicli di lavorazione SLS) senza registrare variazioni significative nei moduli di trazione nella UTS, il che genera significativi risparmi di materiale e costi. Anche se tuttavia la deformazione a rottura diminuisce utilizzando polveri riciclate. Grazie alla natura elastica e flessibile del TPU è possibile, con un appropriato design strutturale, stampare dispositivi indossabili oppure applicazioni di assorbimento di energia, come strutture reticolari 3D flessibili in grado di sostenere un'ampia gamma di sollecitazioni di compressione e mostrare una forte capacità di recupero della forma dopo una deformazione anche elevata (un esempio di queste strutture è riportato in figura 61) [3].

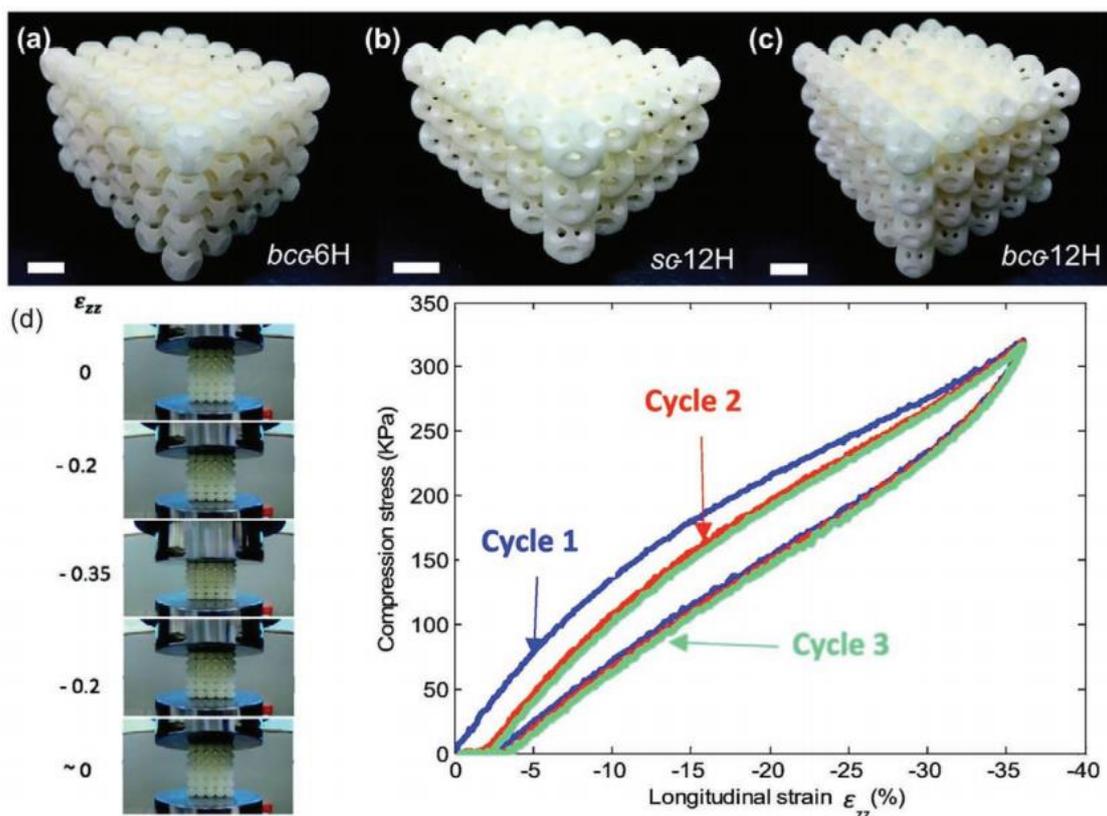


Figura 61: Strutture reticolari ausiliarie 3D in TPU, realizzate in SLS da Yuan et al. E progettate assemblando periodicamente celle unitarie Bulklicrystal con 6 fori (6H) o 12 fori (12H), per formare configurazioni bcc e cubiche semplici: a) bcc- 6H, b) sc-12H e c) bcc-12H (le barre della scala rappresentano 1 cm). d) Curve sforzo-deformazione a carico ciclico di compressione a velocità di deformazione di 1 mm s^{-1} , per la struttura reticolare sc-12H [3]

La classe più avanzata di polimeri utilizzati in SLS riguarda i polimeri ad alte prestazioni. Questi sono caratterizzati da elevate proprietà meccaniche e soprattutto sono in grado di mantenerle anche se sottoposti a condizioni difficili, grazie alla loro eccellente resistenza termica e chimica. Possono quindi fungere da alternativa leggera (ad esempio ai metalli) per applicazioni che comportano temperature di esercizio elevate. Appartengono a questa categoria di polimeri i poliarilieterechetoni (PAEK), PPS, poliimmidi e fluoropolimeri. A causa delle loro alte temperature di fusione, sono però necessari sistemi SLS ad alta temperatura (ad esempio l'EOSINT P800) per stampare questi polimeri. I PAEK sono una famiglia di polimeri aromatici che mostrano un'eccezionale resistenza chimica e termica. Possono mantenere le loro eccellenti proprietà meccaniche anche ad elevate temperature grazie alle loro basi aromatiche. Le catene polimeriche dei PAEK contengono gruppi chetonici ed etere alternati, il cui rapporto la sequenza influenzano i valori di T_g e T_m . In generale, maggiore è il rapporto dei gruppi chetonici, maggiori sono queste temperature. Di questa famiglia di polimeri sono in commercio per SLS il PEEK, il PEK ed il PEKK. Il PEEK è il più comune, con un valore T_m di $\approx 340^\circ \text{C}$ richiede un una $T_b > 300^\circ \text{C}$. I provini SLS di questo polimero possono raggiungere un modulo di trazione di 3500-4500 MPa ed una resistenza di 80-90 MPa, (parecchio superiori a quelli della PA12). Oltre alle alte prestazioni, il PEEK è anche biocompatibile ed è molto adatto non solo per l'industria aerospaziale e automobilistica, ma anche in campo medico. Proprio in quest'ultimo si concentra la maggior parte delle applicazioni di oggetti in PEEK sinterizzati al laser (esempio in figura 62) [3].

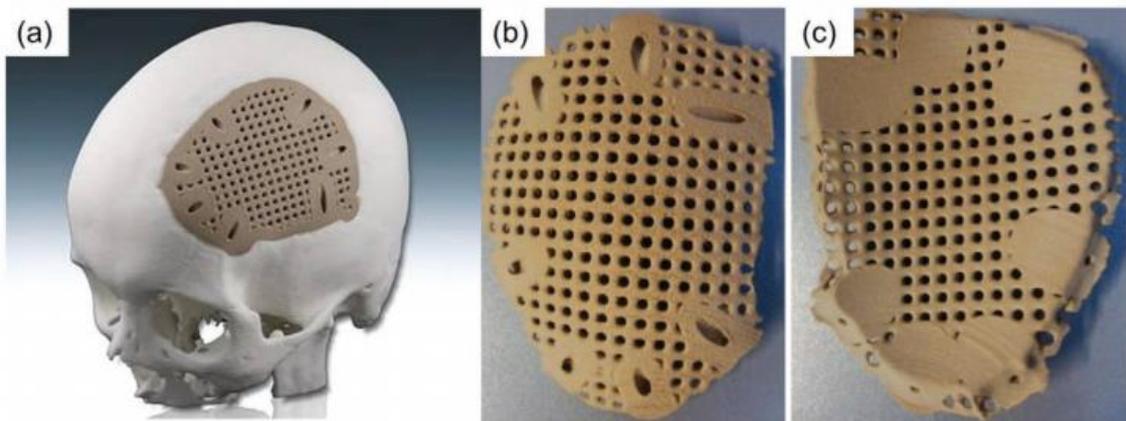


Figura 62: impianto cranico in PEEK prodotto mediante SLS [3]

Il PEK ha un punto di fusione a $\approx 370^\circ\text{C}$, ancora più alto del PEEK, così come sono più elevati anche modulo di trazione e resistenza, affiancati anche in questo caso ad un'eccellente resistenza chimica e stabilità termica. Le sue applicazioni si trovano appunto nei campi automobilistico, aeronautico ed aerospaziale. Disponendo di macchinari SLS adeguati è possibile produrre componenti in PEK con proprietà simili ai medesimi stampati ad iniezione, essendo quasi completamente densi con anisotropia minima. Il PEKK rappresenta invece il top di gamma tra i PAEK processabili in SLS. ha una temperatura di fusione significativamente più alta ($\approx 390^\circ\text{C}$) rispetto a PEEK e PEK ed oltre alle eccellenti prestazioni termiche, chimiche e meccaniche è inoltre un ritardante di fiamma e presenta una bassa igroscopicità. Tutto ciò lo rende molto popolare per le applicazioni aerospaziali. Nonostante l'elevata T_m lo renda difficile da processare in SLS, il PEKK ha un basso ritiro volumetrico (30% inferiore a PA12) ed un tasso di riutilizzabilità polvere potenzialmente elevato che lo rende comunque un materiale promettente per questa tecnologia di AM [3].

Tra i polimeri ad alte prestazioni, viene qui trattato anche il PPS, un particolare tipo di poliarilene con legami solfuri. Ha una temperatura di fusione di $\approx 285^\circ\text{C}$, significativamente minore rispetto ai PAEK, ma come essi è costituito da catene con una spina dorsale aromatica che gli conferisce elevata resistenza chimica e stabilità termica. Sebbene anche le prestazioni meccaniche siano inferiori rispetto a PEEK e PEK, il PPS presenta la peculiare caratteristica di condurre la corrente elettrica (si tratta di un polimero semiconduttore), che lo rende adatto per applicazioni elettroniche. Nonostante queste interessanti caratteristiche, il suo utilizzo in SLS è ancora limitato alle indagini in laboratorio. Sfortunatamente, la ricerca sui polimeri ad alte prestazioni per SLS è limitata dalla scarsa disponibilità di sistemi SLS ad alta temperatura. Sono pertanto stati sviluppati dei sistemi alternativi a bassa temperatura per elaborare tali polimeri. A titolo di esempio viene riportata la tecnica elaborata da Chatham et al. per processare il PPS utilizzando un valore T_b di soli 230°C , scegliendo attentamente i parametri di processo per ridurre le deformazioni. Si è ipotizzato che la lenta velocità di cristallizzazione del PPS (dovuta anche alla bassa T_b utilizzata) abbia portato ad un basso grado di cristallizzazione e quindi al minore restringimento della parte, mitigandone la deformazione. I campioni così sinterizzati hanno mostrato resistenza alla trazione di $61,8\text{ MPa}$ e una deformazione media di $3,3\%$ [3].

I polimeri conosciuti come commodities sono utilizzati in volumi molto elevati per via del loro basso costo. Ma proprio a causa di ciò, per la maggior parte delle loro applicazioni (spesso di genere usa e getta o comunque con scarso valore aggiunto) non risulta economicamente conveniente passare da una linea produttiva tradizionale ad una di tipo SLS. Senza contare che spesso i volumi di produzione sono così elevati da non essere supportabili da questa tecnologia. Esistono tuttavia alcuni casi in cui anche questi polimeri possono risultare interessanti, per applicazioni che utilizzano pezzi prodotti mediante SLS. Si tratta principalmente di poliolefine come PP e PE, Il PP isotattico presenta un buon bilanciamento di proprietà meccaniche e chimiche ed un'elevata idrofobicità in quanto poliolefina. Nelle applicazioni SLS si tende a formarne un copolimero con piccole quantità di PE per aumentarne anche di molto la tenacità, raggiungendo una deformazione a rottura del 75-400%. Questo poiché l'iPP stampato in SLS (al contrario di quello ottenuto per vie tradizionali) risulta essere piuttosto fragile (deformazione a rottura dell'1-7%). La temperatura di fusione del PP diminuisce al diminuire della tatticità ed all'aumentare del contenuto di etilene [3].

La maggior parte delle polveri poliolefiniche disponibili sul mercato sono ottenute tramite macinazione criogenica ed hanno forme irregolari, ma per l'utilizzo in SLS sono stati studiati anche metodi di produzione alternativi. Ad esempio, si può implementare un processo di dissoluzione-precipitazione utilizzando xilene, per produrre microsfele di PP. Durante il processo la concentrazione di PP e la temperatura di tempra possono essere regolate per ottimizzare le dimensioni e la morfologia particellare. Il flusso della polvere ottenuta può essere ulteriormente migliorato accoppiando la dissoluzione-precipitazione con il rivestimento a secco. In alternativa, le polveri poliolefiniche possono essere prodotte mediante emulsificazione allo stato fuso. Tale tecnica è attualmente utilizzata da ASPECT, un fornitore di polveri e materiali SLS che produce polveri di PP sferiche commercializzate come Asphia PP [3].

Per quanto concerne invece il PE, il suo utilizzo in SLS è stato maggiormente limitato a studi di ricerca. finora sono state studiate solamente le forme HDPE e UHMWPE con pesi molecolari compresi tra 3500 e 6000 kDa, grazie al loro alto potenziale per applicazioni funzionali. UHMWPE, in particolare, presenta un'eccellente resistenza alla corrosione e all'usura, un basso coefficiente di attrito e allungamento, tenacità e resistenza agli urti notevolmente elevati. Tuttavia, l'elevatissima massa molecolare comporta anche un'elevata viscosità del fuso, la quale comporta una bassa velocità di sinterizzazione. La finestra di sinterizzazione stretta ($<5^{\circ}\text{C}$) e la densità del letto di UHMWPE complicano ulteriormente il processo e producono un alto grado di restringimento. Non si riesce quindi ad ottenere le prestazioni meccaniche potenzialmente eccellenti di questa particolare forma di PE, ed i pezzi prodotti per SLS richiedono metodi di post-elaborazione come la pressatura isotattica a caldo per poter essere impiegati in applicazioni funzionali [3]. La tabella 9 riassume le caratteristiche dei principali polimeri processati in SLS.

Tabella 9: principali polimeri studiati e processati in SLS, con relative caratteristiche delle parti stampate con essi [3]

Polymer			T_m [°C]	Modulus [MPa]	Ultimate strength [MPa]	Strain at break [%]	HDT ⁴⁾ [°C]	Part density [kg m ⁻³]	Manufacturer/ Reference
Semi crystalline	Engineering	PA12	176	1700	50	20	–	930	EOS
			182	1800	50	10	91	990	BASF
			183	1800	45	20	40	–	Arkema
			–	1586	43	14	95	1000	3D Systems
			183	1602	46	36	83.5	950	Prodways
		PA11	201	1600	48	45	46	990	EOS
			203	1750	52	28	76	1020	BASF
			201	1500	45	45	44	–	Arkema
			–	1590	51	64	56	1020	3D Systems
			PA6	220	3700	66	2	103	1150
	PET	251	2486 ^F	67.9 ^F	–	–	1339	[164]	
		242	3000	66	4.9	–	–	[181d,e]	
		POM	165	2900	42	3.5	–	–	[130]
		TPU	160	69	13	350	–	1170	BASF
			–	5.3	2	220	–	780	3D Systems
	High-performance	PEEK	–	3500	82	2	–	–	[130]
			340	3700	79	–	–	–	[174b]
		PEK	372	4250	90	2.8	165	1310	EOS
		PPS	285	2440	62	3	–	1190	[178a]
		Commodity	PP	140	1200	27	12	–	895
140	1400			28	30	62	890	BASF	
125	599			19.9	122	–	–	[130]	
HDPE	128		1200	23	8.5	–	–	[130]	
UHMWPE	140		1500	0.2	–	–	–	[184a,c]	
Amorphous	PS	105 (T_g)	1600	5.5	0.4	–	770	EOS	
		–	1604	2.84	–	–	860	3D Systems	
	PC	–	40	1	5	–	–	[142a]	

⁴⁾Heat deflection temperature under a 1.80 MPa load. All modulus, ultimate strength and strain at break values were obtained under tensile conditions, except that those denoted by the superscript F were obtained under flexural conditions.

5.4.2. Polveri di Blend polimerici

È stato dimostrato che miscelando polimeri amorfi in una matrice semicristallina è possibile ottenere una maggiore precisione e densità nelle parti stampate mediante SLS. Un esempio di queste miscele attualmente in uso è quella formata miscelando del PC in una matrice di PBT. Si tratta però di un campo in cui è ancora necessario un grande lavoro di ricerca, a causa dei già citati problemi di compatibilità chimica e dei vincoli termici. Ciò rende più difficile la sinterizzazione delle miscele polimeriche, anche a causa dell'intervallo sinterizzazione che tende a restringersi nelle miscele rispetto ai polimeri puri costituenti. I blend sono quindi più sensibili ai cambiamenti nella temperatura del letto e richiedono un preciso controllo termico. Nonostante questi problemi, sono state comunque studiate e riportate diverse miscele per SLS, frutto di un'accurata scelta dei polimeri costituenti. Tra queste, oltre alla già citata PC / PBT, vi sono PA12 / HDPE, PA12 / PA6 e PA12 / PP [3].

5.4.3. Compositi processati in SLS

Per ampliare le applicazioni dei componenti prodotti mediante SLS anche questa tecnologia di AM si è espansa nel mondo dei compositi a matrice polimerica, i quali permettono di migliorare le prestazioni meccaniche e termiche dei polimeri puri (altrimenti insufficienti per molti impieghi) o di far acquisire nuove proprietà funzionali (come conduttività elettrica e bioattività). Sono state quindi sviluppate polveri composite per SLS e molte altre sono attualmente in fase di studio, tale l'interesse nell'ottenere proprietà altrimenti irraggiungibili da uno qualsiasi dei componenti da solo. Queste polveri polimeriche composite vengono preparate seguendo due diversi percorsi principali. Il primo utilizza come materiale di partenza la polvere polimerica pura, mentre il secondo si basa sull'utilizzo di pellet polimerici puri. Queste due vie si diramano poi in diversi metodi, tra cui miscelazione a secco, miscelazione a umido, miscelazione a fusione seguita da macinazione meccanica e miscelazione di soluzioni. Le miscelazioni a secco e a umido utilizzano le polveri polimeriche pure, mentre i metodi di miscelazione a fusione e di miscelazione in soluzione utilizzano i pellet. Esiste anche una terza via di preparazione delle polveri composite, la quale si basa sulla polimerizzazione in situ del polimero insieme alla carica solida. Si tratta tuttavia di una tecnica meno popolare rispetto a quelle basate sulla miscelazione, poiché deve essere realizzata dal produttore di polimero stesso [3]. Le tecniche finora elencate sono riassunte nello schema in figura 63.

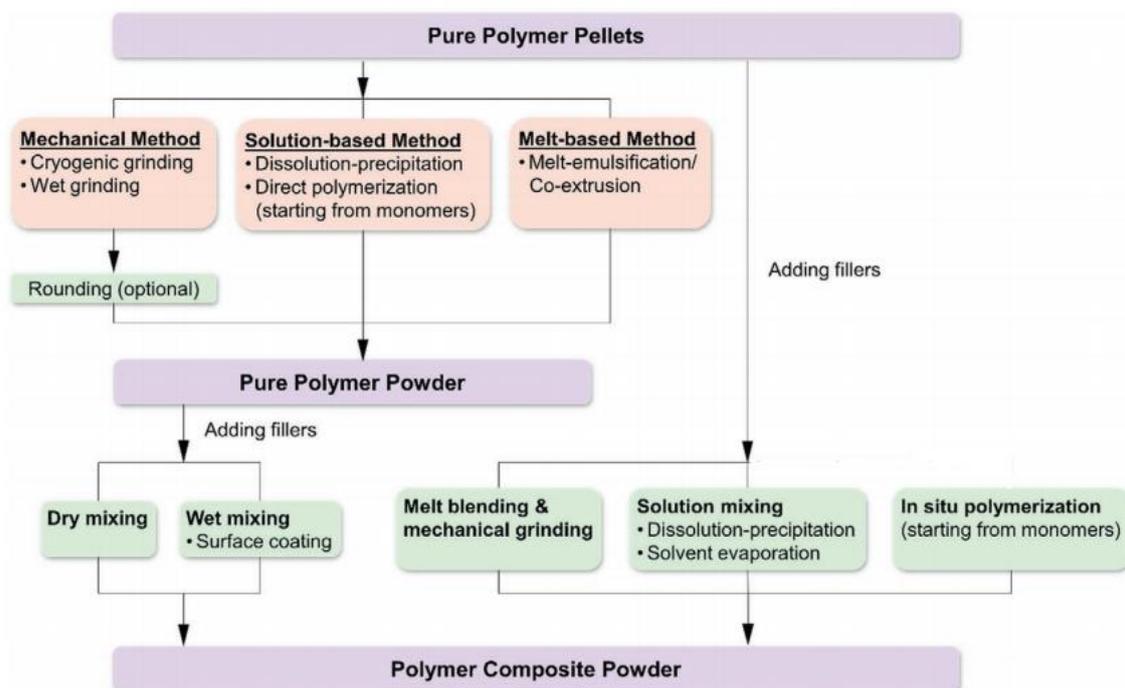


Figure 63: Riassunto delle tecniche di preparazione delle polveri composite [3]

La miscelazione a secco consiste nel miscelare direttamente polveri polimeriche e cariche, in condizioni appunto asciutte, tramite agitazione meccanica. Si tratta di una tecnica ben consolidata per la produzione di polveri composite su larga scala, grazie alla sua semplicità e al basso costo. Tuttavia, la dispersione delle cariche è spesso scarsa a causa dell'assenza di interazione chimica tra cariche e polvere. Questo problema è particolarmente evidente nella miscelazione con i nanoriempitivi, a causa della loro elevata energia superficiale e dell'elevata area superficiale specifica. Si sceglie pertanto di utilizzare questa tecnica prevalentemente con filler micrometrici. La miscelazione umida invece permette una dispersione migliore grazie all'utilizzo di un solvente tramite il quale si possono far passare gli ultrasuoni per disperdere gli aggregati. Il solvente forma un rivestimento superficiale sulle polveri polimeriche insolubili, attraverso il quale i riempitivi sono legati ad esse con attrazioni di vario genere (elettrostatico, van der Waals, ecc.) e formano uno strato sulla loro superficie, consentendo quindi di preservare la morfologia iniziale della polvere. È dunque un processo più avanzato rispetto a quello a secco (seppur più costoso) ed è adatto per i nanoriempitivi. Questo tipo di approccio è stato infatti sperimentato per la prima volta per la preparazione di una polvere di PA12 rivestita con MWCNT, i quali sono stati dispersi in acqua per formare una sospensione, che è stata successivamente riscaldata per ammorbidire la superficie delle particelle di polvere e consentire una migliore adesione dei MWCNT su di essa. La miscelazione in umido è stata poi utilizzata anche per altri polimeri come TPU e PEEK, ed altri nanoriempitivi, inclusi grafene e montmorillonite. È stata ulteriormente sviluppata aggiungendo appropriati tensioattivi per migliorare la dispersione dei riempitivi [3].

Il metodo della dispersione con polimero fuso consiste in un processo di compounding. Vengono prodotti i compositi polimerici incorporando le cariche in una matrice fusa ad alta temperatura, impiegando elevate forze di taglio all'interno di un estrusore. Il filamento estruso così prodotto viene quindi tagliato in pellet e macinato (spesso criogenicamente) per ottenere le polveri. Anche questo sistema permette di ottenere una buona dispersione grazie ad una corretta progettazione dell'estrusore e dei suoi elementi (progettazione della/e vite/i). Con la dispersione in stato fuso e macinazione criogenica vengono ad esempio prodotti alcuni compositi CNF / PA12. La morfologia irregolare delle particelle di polvere resta tuttavia un problema limitante nelle prestazioni ottenibili dalle parti sinterizzate al laser. Per migliorare ulteriormente la dispersione e le interazioni interfacciali polimero-carica, è possibile impiegare un pretrattamento di fresatura a taglio allo stato solido prima delle fasi di miscelazione del fuso. Questo stratagemma è stato impiegato nella produzione di polveri composite di titanato di bario / PA11 e nitrato di boro / PA12 [3].

La miscelazione in soluzione presenta delle similitudini con la miscelazione in umido, poiché si utilizza un solvente anche in questo caso. La sostanziale differenza sta però nel fatto che qui il polimero deve sciogliersi nel solvente, nel quale vengono in seguito disperse le cariche solide con l'aiuto di ultrasuoni o agitazione. Le particelle di polvere composita vengono in seguito prodotte mediante precipitazione o rimozione del solvente. Si tratta in sostanza del processo di dissoluzione-precipitazione utilizzato per produrre polveri polimeriche pure, con aggiunta la fase di dispersione delle cariche. Durante il processo di precipitazione, il polimero cristallizza utilizzando le cariche come nuclei eterogenei, incapsulandole all'interno delle particelle di polvere formatesi. Tuttavia, l'aggiunta di cariche complica il comportamento di cristallizzazione e precipitazione del polimero, rendendo necessario un attento controllo del processo [3].

Tabella 10: Caratteristiche ed esempi di produzione di polveri composite per le tecniche descritte [3]

Composite powder preparation method	Material	Pro and con
Dry mixing	Glass bead/PA12 ^[2614]	• Simple process
	Cu/PA12 ^[200]	• Low cost
	CF/PA12 ^[201]	• Poor filler dispersion
	GF/PA12 ^[202]	• Poor interfacial interaction
	Carbon black/PA12 ^[203] OMMT/PP ^[40] GNP ^{a)} /PEEK ^[90b]	
Wet mixing	MWCNT/PA12 ^[188,191,204]	• Low cost
Surface coating	MWCNT/TPU ^[190a,204]	• Moderate filler dispersion on powder particle surfaces
	SWCNT ^{b)} /TPU ^[205]	• Good interfacial interaction possible
	Carbon black/PA12 ^[206]	• Solvent intensive
	Graphene/TPU ^[92]	
	OMMT/PP ^[40] GNP/PEEK ^[90b] GNP/PA12 ^[207]	
Melt blending and mechanical grinding	CNF/PA12 ^[94]	• Good filler dispersion in powder particles
	OMMT/PP ^[40]	• Good interfacial interaction possible
	BaTiO ₃ /PA11 ^[142]	• Irregular particle shape • Poor powder flowability • Particle rounding or other post-processing treatment required
Solution mixing Dissolution-precipitation	CF/PA12 ^[196,208]	• Good filler dispersion in powder particles
	Nano-SiO ₂ /PA12 ^[197]	• Good interfacial interaction possible
	OMMT/PA12 ^[207] OMMT/PP ^[40]	• Complex and time-consuming procedure • Difficult process control • Solvent intensive
Solution mixing Solvent evaporation	HA/PLA ^[198b]	• Good filler dispersion in powder particles
	Hectorite/PA6 ^[198a]	• Good interfacial interaction possible
	Ca-P/PHBV ^{c)} [198b,209]	• Solvent intensive
	CHAp ^{d)} /PLA ^[198b,209]	
In situ polymerization	Nano-SiO ₂ /PA12 ^[251]	• Good filler dispersion in powder particles
	Nano-Al ₂ O ₃ /PS ^[199]	• Good interfacial interaction possible • Complex and time-consuming procedure • Difficult process control

^{a)}Graphene nanoplatelet; ^{b)}Single-walled CNT; ^{c)}Calcium phosphate/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate); ^{d)}Carbonated hydroxyapatite nanoparticle.

I compositi CF / PA12, nanosilice / PA12 e montmorillonite / PP vengono prodotti con la precipitazione per dissoluzione. Se si sceglie invece di rimuovere il solvente (per evaporazione) si può utilizzare il cosiddetto processo di essiccazione a spruzzo. La soluzione composita viene fatta passare attraverso un ugello per formare uno spruzzo di goccioline fini (atomizzazione) che vengono successivamente portate a contatto con aria calda o gas inerti per vaporizzare rapidamente il solvente e produrre le particelle di polvere. Vengono prodotte in questo modo le polveri composite HA / PLA e hectorite / PA6 [3].

La polimerizzazione in situ è l'ultima tecnica trattata per produrre polveri composite per SLS. È profondamente diversa dalle precedenti poiché comporta la polimerizzazione di monomeri in presenza di riempitivi (tipicamente di dimensioni nanometriche). Presenta il vantaggio di permettere l'innesto chimico di catene polimeriche sulle superfici dei riempitivi e quindi favorire la dispersione delle cariche nella matrice. Tuttavia, la polimerizzazione in situ per la produzione diretta di polveri composite è limitata a causa del coinvolgimento di numerosi reagenti e del preciso controllo richiesto (si tratta quindi di un processo costoso). È stato tuttavia utilizzato per preparare polveri di nano-allumina / PS core-shell e silice / PA12 per SLS [3]. Nella tabella 10 sono riassunti i vantaggi e i limiti di ogni metodo di preparazione, insieme ad alcuni esempi delle polveri composite prodotte mediante essi.

Nonostante gli sforzi per ottenere polveri con filler nanometrici adeguatamente dispersi, i microfiller restano i più diffusi nelle polveri composite per SLS. Questo grazie a un buon equilibrio tra facilità di preparazione, prestazioni finali ottenibili e costo del materiale. Per queste polveri, essendo la dispersione meno critica rispetto alle dimensioni nanometriche, la via di preparazione più comune è la miscelazione meccanica, con modifiche occasionali alle cariche per migliorare le loro interazioni interfacciali con la matrice polimerica. Cariche ampiamente utilizzate per SLS sono le microsfele di vetro, i cui compositi (sovente in matrice PA12) sono commercializzati da molti fornitori. Le perle di vetro, essendo sferiche, aumentano l'isotropia nelle parti stampate e sono in grado di fornire elevata rigidità e precisione dimensionale, il tutto mantenendo un basso costo del rinforzante. Possono venire impiegati anche filler metallici, come polveri di rame o alluminio, per migliorare il modulo ed aumentare anche di molto la conduttività termica ed elettrica delle parti stampate. Ne è un esempio la Alumide prodotta da EOS, una polvere composita di alluminio / PA12 utilizzata per produrre in SLS componenti rigidi e con lucentezza metallica per applicazioni nell'automotive [3].

Non mancano anche i compositi rinforzati con fibre, in particolare fibre di vetro (GF) e di carbonio (CF). Queste vengono utilizzate per rinforzare meccanicamente le parti grazie alla loro elevata resistenza alla trazione, pur mantenendo la loro natura leggera. Spesso le fibre conferiscono anche migliore stabilità termica e talvolta conduzione termica ed elettrica (come nel caso delle CF). La serie di miglioramenti delle proprietà che è possibile ottenere dipende dal materiale delle fibre, dalla loro lunghezza e diametro e naturalmente dalla loro percentuale (in peso o in volume) rispetto alla matrice. In generale, le fibre con aspect ratio più elevati generano miglioramenti maggiori. Lo stesso risultato si ottiene anche aumentando il carico di fibre (il che è però possibile fino all'insorgere di limiti tecnici). L'aggiunta di fibre presenta delle limitazioni, in quanto riduce la scorrevolezza della polvere polimerica e può quindi ridurre la lavorabilità della polvere e limitare le proprietà ottenibili. Può pertanto risultare necessaria l'aggiunta di agenti di flusso come la silice. Nel caso delle fibre sono ancora più rilevanti la dispersione e soprattutto l'adesione interfacciale [3].

I nanofiller meritano un discorso a parte anche nel caso della SLS. Come è noto questi rinforzanti forniscono miglioramenti molto significativi delle proprietà a bassi carichi e presentano quindi enormi vantaggi per applicazioni funzionali e portanti. A differenza del rinforzo con microfiller, l'aggiunta di nanofiller non comporta una notevole riduzione della deformazione a rottura ma permette di ottenere prodotti con un aumento simultaneo sia della resistenza che della tenacità (naturalmente a condizione di una dispersione adeguata dei filler). Sono comuni nanofiller i CNT, CNF, grafene, ossido di grafene (GO) e carbon black. Come già annunciato una fase critica quando si ha a che fare con filler di dimensioni nanometrica è la loro dispersione (all'interno o sulla superficie delle particelle polimeriche). Per questo motivo si realizzano le relative polveri composite con tecniche che massimizzano questa caratteristica, tra quelle descritte in precedenza. Qualora sia possibile si cerca anche di generare legami covalenti tra particelle di polimero e rinforzanti per migliorare l'adesione interfacciale. Un esempio di dispersione è riportato in figura 64, per polveri CNT / PA12 e utilizzando un rivestimento superficiale ad opera di tensioattivi (i quali hanno prodotto anche legami covalenti) [3].

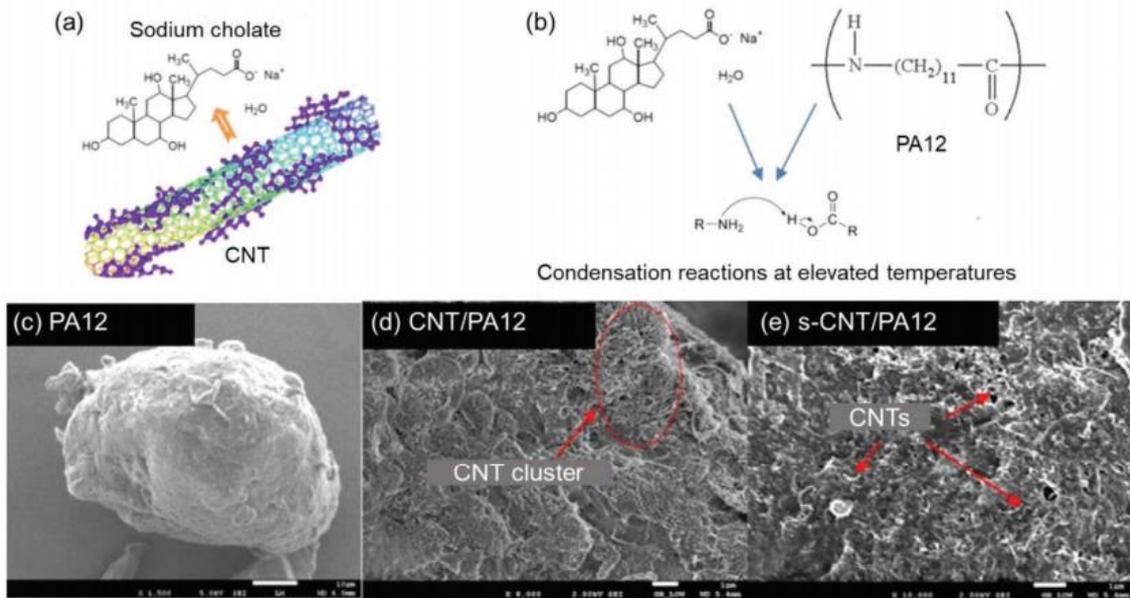


Figura 64: Sistema di dispersione sperimentato da Yuan et al. a) Si è utilizzato come tensioattivo il colato di sodio, b) legame covalente formato tra colato di sodio e PA12 a temperatura elevata. Immagini SEM di diverse particelle di polvere in diverse condizioni: c) PA12, d) CNT / PA12 ed e) s-CNT / PA12.

Il metodo di rivestimento superficiale facilitato da tensioattivi viene utilizzato anche per preparare le polveri composite per SLS di s-CNT / TPU e s-CNT / PA11. I nanofiller di carbonio vengono però maggiormente utilizzati per le proprietà funzionali che conferiscono al materiale stampato, come conduttività elettrica e termica. La tecnologia SLS è particolarmente adatta per la fabbricazione di reti conduttive segregate, grazie alla sua natura produttiva a velocità di taglio prossima allo zero. È stato ipotizzato come si realizzi un percorso di conduzione maggiormente efficiente se i riempitivi segregati si trovavano sui confini delle particelle di polvere, che devono quindi essere rivestite in fase di preparazione, consentendo ai compositi SLS di esibire una maggiore conduttività e comportamenti di percolazione ultra bassi. Sono stati studiati campioni di compositi s-CNT / PA12 e s-CNT / TPU i cui valori di conducibilità elettrica sono aumentati di 7 e 8 ordini di grandezza rispetto ai loro corrispettivi in polimero puro, il tutto con carico di solamente 1% in peso di s-CNT. È stata inoltre misurata la soglia di percolazione conduttiva di campioni sinterizzati al laser in nerofumo / PA12 (ottenuti sempre da polveri rivestite superficialmente), i valori si sono attestati allo 0,87%, significativamente inferiore rispetto al 4,3% misurato per i campioni stampati a compressione. In particolare, i compositi conduttivi a matrice TPU sopra citati sono adatti a produrre dispositivi conduttivi flessibili come i piezoresistori [3]. Questo importante utilizzo della tecnica SLS viene esemplificato maggiormente nella figura 65 di seguito riportata.

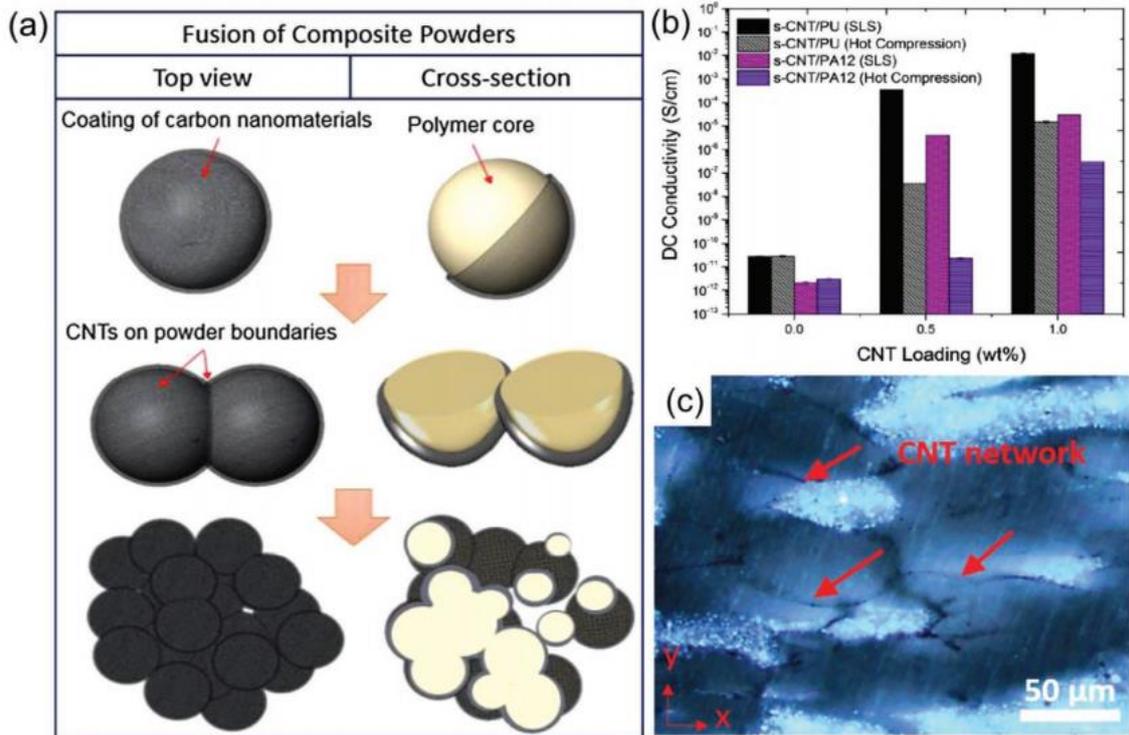


Figura 65: a) Schema della fabbricazione di una rete conduttiva segregata composita SLS da polveri preparate mediante rivestimento superficiale, b) valori di conducibilità in corrente continua di campioni s-CNT / PA12 e s-CNT / TPU prodotti mediante compressione a caldo e SLS utilizzando polveri superficialmente rivestite, c) microstruttura di un campione SLS con reti CNT conduttive segregate [3]

L'SLS si è affermato come tecnica produttiva anche nel campo biomedicale, poiché consente la fabbricazione di microstrutture controllabili e proprietà che sono fondamentali per l'adesione e la crescita delle cellule, il trasporto di nutrienti e la resistenza strutturale degli scaffold. Si è quindi generata una richiesta di studio e produzione di polveri SLS composite biocompatibili, per fabbricare scaffold corrispondenti a strutture anatomiche complesse. Grazie alla loro osteoconduttività e somiglianza biomimetica con la struttura ossea naturale (specialmente quando miscelati con biopolimeri), tra i primi candidati come nanofiller biocompatibili sono stati utilizzati i fosfati di calcio. Tra i quali, l'HA è quello che ha suscitato maggiore interesse, in quanto stabile e cristallino ed in grado non solo di aumentare la bioattività degli scaffold per simulare la crescita ossea, ma anche di migliorarne la resistenza meccanica e la resistenza alla fatica ciclica. Viene utilizzato incorporato in una matrice di PCL, poli (lattide-co-glicolide) o PC alifatico per fabbricare scaffold con macropori ben ordinati e micropori interconnessi, in modo da favorire la semina e la distribuzione delle cellule trapiantate. In alternativa all' HA, che ha una dinamica di riassorbimento lenta e si integra principalmente nel nuovo tessuto, si può utilizzare il TCP, un fosfato di calcio biodegradabile e rapidamente riassorbibile. Viene pertanto utilizzato sovente per la ricostruzione ossea e le applicazioni di riparazione, in matrice di PMMA o PEEK [3].

Un altro campo di applicazione dei prodotti compositi SLS è quello della chimica analitica e della catalisi. Se da una parte questa tecnologia di additive trova difficoltà nel produrre oggetti molto densi, essa è invece molto valida per la produzione di strutture porose precise e altamente accessibili, grazie alla porosità intrinseca del letto di polvere (40-60%) e la mancanza di pressione esterna. Tali strutture sono adatte, oltre alla biomedica, a tutte le applicazioni legate al flusso e all'adsorbimento o alla catalisi. I materiali attivi che svolgono questi compiti sono sotto forma di polvere e possono essere inseriti come filler nelle polveri per SLS, tramite la quale vengono incorporati in solide strutture 3D altamente accessibili ed in grado anche di superare problemi di adsorbimento sfavorevole, flusso di eluente irregolare e canalizzazione eccessiva, criticità tipiche dell'uso di materiali attivi in polvere. Tali strutture consentono in oltre un migliore riutilizzo e rigenerazione delle parti attive incorporate. Esempi di tali compositi funzionali sono i compositi Metal-Organic Framework-PA12 (MOF-PA12, sviluppati da Li et al.) adatti alla rimozione degli inquinanti mediante assorbimento (tali strutture sono illustrate in figura 66). Altri esempi di applicazioni SLS simili sono colonne e maglie in PA12 per adsorbimento selettivo di ioni $[AuCl_4]^-$ completamente riutilizzabili, oppure strutture catalitiche eterogenee Pd / silice / PP per le reazioni di idrogenazione, altamente attive e riutilizzabili [3].

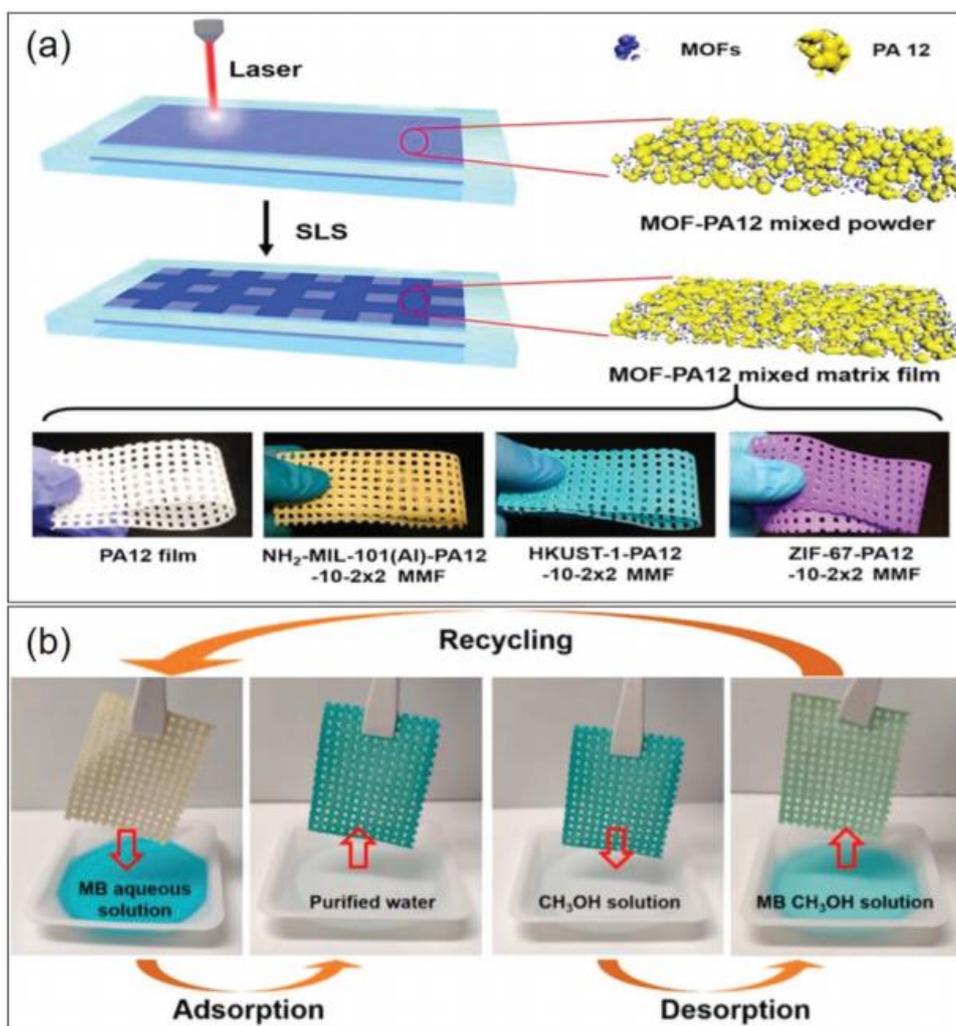


Figura 66: a) Schema della stampa di strutture a matrice mista MOF-PA12, b) test di riciclaggio per il film a matrice mista NH₂-MIL-101 (Al) -PA12 [3]

Negli ultimi anni ha guadagnato molta popolarità il tema della sostenibilità ecologica e della chimica verde. Questa spinta ha raggiunto anche il campo dei compositi SLS portando allo sviluppo di riempitivi sostenibili e di materiali compositi di legno / plastica ecologici, biodegradabili e / o riciclabili. Tra questi troviamo le polveri SLS di eucalipto / PA12 ed eucalipto / polietersulfone. Le parti stampate con queste polveri mostrano un'elevata precisione dimensionale grazie alla loro bassa conduttività termica e ad un'adeguata velocità di sinterizzazione delle particelle composite. Nonostante questi materiali così prodotti mostrino scarse proprietà meccaniche, queste possono essere ulteriormente migliorate tramite la postdensificazione delle loro parti verdi tramite infiltrazione [3]. La tabella 11 riassume i compositi a matrice polimerica prodotti per SLS e conclude la sezione dedicata ai materiali processati con questa tecnologia di AM.

Tabella 11: Compositi a matrice polimerica processati in SLS e relative proprietà meccaniche e di conduzione termica ed elettrica [3]

Filler	Polymer	Modulus [MPa]	Ultimate strength [MPa]	Strain at break [%]	Thermal/electrical conductivity	Ref.	
Ceramic	HA	PCL	2.33 ^C	0.6 ^C	–	–	[226]
		HDPE	36–161 ^F	4.5–33 ^F	3.8–8.6 ^F	–	[216]
	Nano-HA	PCL	3.17 ^C	–	–	–	[217a]
		PLGA ^{a)}	3.28 ^C	32.81 ^C	50	–	[217b]
		PC	25.6 ^C	8.14 ^C	–	–	[217c]
	BAG	PEEK	–	23.3	2.7	–	[227]
		PLA	79 ^F	2.4	6.9	–	[222]
		PLA	3600 ^C	62.9 ^C	–	–	[223]
	Nano-SiO ₂	PA12	1980	46.3	20.07	–	[197]
		PA11	720	–	73	–	[228]
	BaTiO ₃	PA11	2500	47	11	–	[162]
	BN	PA12	755	6.0	–	0.55 W mK ⁻¹	[195]
	TiO ₂	PEEK	–	15.3	5.0	–	[227]
	Al ₂ O ₃	PEEK	–	25.3	8.0	–	[227]
	ZrO ₂	PEEK	–	18.1	5.9	–	[227]
	Y ₂ O ₃ -stabilized ZrO ₂	PA12	–	23	–	–	[198a]
	Montmorillonite	PA12	1870	47.2	17.7	–	[229]
		PLA	680 ^F	–	–	–	[193b]
		PA12	–	26	–	–	[198a]
	Hectorite	PP	1117	19	–	–	[182a]
PBT		–	60	3	–	[210]	
Wollastonite fiber	PP	709	19	–	–	[182a]	
	PA12	4700 ^F	112 ^F	–	–	[208]	
Carbon	CF	PA12	5800	80	–	–	[201]
		PA12	1450 ^F	–	–	1 × 10 ⁻⁴ S cm ⁻¹	[230]
	Nano-carbon black	PA12	6200	58	17	–	[231]
		PEEK	–	104	6.5	0.45 S m ⁻¹	[190b]
	MWCNT	PA12	4000	54	21	0.13 W mK ⁻¹	[189a]
		PA12	1301	58	33	0.25 W mK ⁻¹	[213]
TPU	–	17.5	465	3.6 mS m ⁻¹	[190a]		
Metal	Potassium titanium whisker	PA12	–	68.3	–	–	[232]
		PA	–	0.04	–	0.588 W mK ⁻¹	[233]
Wood	Eucalyptus	PA12	180	3.7	–	0.13 W mK ⁻¹	[211b]
		PES	–	0.014	–	–	[211a]
	Birch powder, wax	Copolyester	–	1.2	–	–	[212c]

^{a)}Poly(lactic-co-glycolic acid); ^{b)}Graphene nanoplatelet. All modulus, ultimate strength and strain at break values were obtained under tensile conditions, except that those denoted by the superscripts F and C were obtained under flexural and compressive conditions, respectively.

5.5. Considerazioni finali sulla SLS

Nonostante si tratti di tecnologie con profonde differenze, è possibile classificare la tecnologia SLS come una via di mezzo tra la FDM e la VP, almeno in termini di precisione, accuratezza dimensionale e anisotropia. La stessa considerazione non si può fare sulla facilità di utilizzo e sui prezzi, che sono in genere superiori anche rispetto ai macchinari VP. Anche i cosiddetti kit fai-da-te, i più compatti ed economici nonché i più recenti ad entrare sul mercato, superano facilmente i 5000 € e possono arrivare ad alcune decine di migliaia di €. Inoltre, possono richiedere diversi giorni per l'installazione e per acquisire conoscenze e pratica necessarie al loro utilizzo. Un esempio di kit compatto ed economico è il Kit Sintratec con volume di costruzione massimo 100 x 100 x 100 (mm), spessore di strato minimo 0.05 mm, velocità di stampa di 10 mm / h e un prezzo di mercato di 5350 \$ [38]. I macchinari più grandi e sofisticati, di utilizzo industriale, possono arrivare a costare anche più di 100'000 € e richiedono competenze professionali per essere utilizzati con successo. Ne è un esempio la EOS Formiga P 110, macchinario di produzione tedesca con volume di costruzione massimo 200 x 250 x 330 (mm), spessore di strato minimo 0.06 mm, velocità di stampa di 1,2 l / h e un prezzo di mercato di 175'000 \$ [38]. Da ciò si evince anche come, rispetto alle tecnologie concorrenti, la SLS sia piuttosto limitata nelle dimensioni delle parti finali ottenibili.

Per quanto riguarda la modellizzazione anche questa tecnologia è molto complessa per via della natura granulare della polvere, più complessa ad esempio del mezzo liquido con cui si opera in VP. I modelli multiscala sono considerati l'approccio più promettente per simulare l'intero processo di produzione del Materiale. Si è inoltre visto come la spaziatura, la velocità della scansione del laser e, anche in questo caso, lo spessore dello strato sono considerati i parametri di processo chiave nel controllo delle prestazioni meccaniche finali del componente AM. Per l'SLS maggiormente che per altre tecniche la densità apparente della parte finale risulta un parametro da tenere sotto controllo, in quanto è chiaro come esista una correlazione diretta tra questa e le proprietà finali, in particolare l'allungamento a rottura [1].

6. Sostenibilità nei processi di AM polimerico

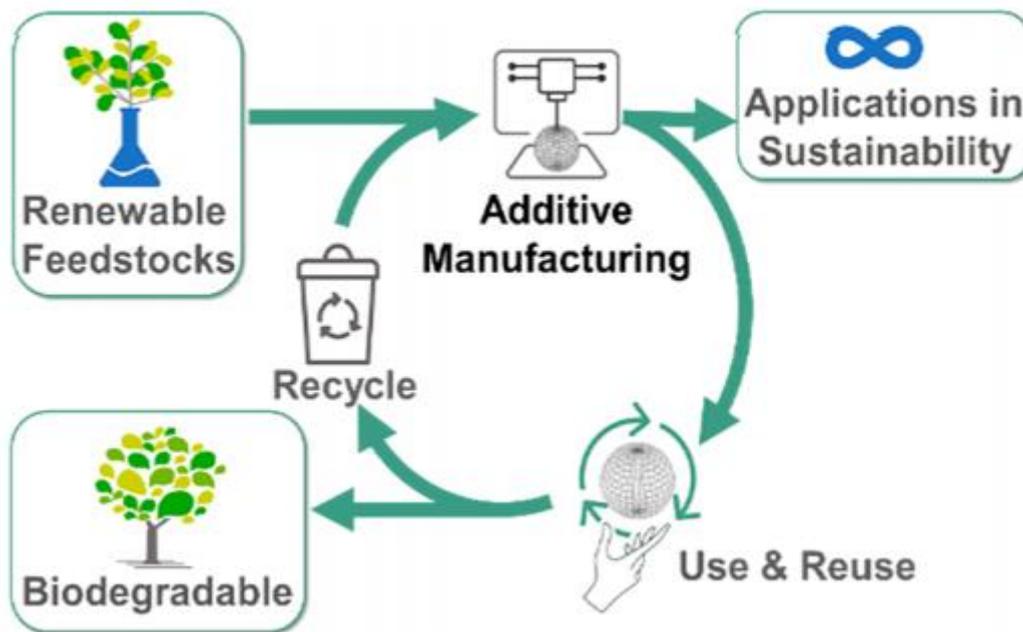


Figura 67: AM in una prospettiva di economia circolare [39]

Nei precedenti capitoli è emerso come la ricerca nei materiali per AM polimerico sia particolarmente attiva e diversificata. Negli ultimi anni, con le crescenti preoccupazioni legate alla sostenibilità ed al volume di rifiuti di plastica prodotti in tutto il mondo, si è sviluppata anche una serie di studi dediti a capire come l'AM possa influenzare questo importante settore. Alcuni dei materiali processati in AM includono già fonti sostenibili di polveri, resine e filamenti, nonché percorsi per il riciclaggio dei manufatti prodotti e dei loro polimeri, per l'upcycling e per la circolarità chimica. L'AM potrebbe essere utilizzato come tecnologia di produzione i cui prodotti sono potenzialmente soggetti a più cicli di utilizzo e riutilizzo, oppure utilizzare materiali rinnovabili e / o biodegradabili. Un esempio di ciclo simile è rappresentato nello schema in figura 67. Anche le maggiori libertà geometriche dell'AM potrebbero aprire opportunità per nuove applicazioni che promuovano la sostenibilità. Ci sono in tutto quattro strategie con le quali si può operare per favorire la sostenibilità nei processi AM [39]:

- Sfruttare hardware e processi che riducano la produzione di rifiuti o sottoprodotti indesiderati.
- Utilizzare materie prime rinnovabili.
- Prevedere opzioni di riciclo o riutilizzo (o eventualmente biodegradazione) per i materiali di cui sono costituiti i prodotti AM
- Sfruttare le capacità peculiari dell'AM per applicazioni di sostenibilità

6.1. Materie prime rinnovabili e prodotti AM biodegradabili

La scelta della materia prima svolge sicuramente un ruolo chiave nella sostenibilità dei processi AM. Esistono numerosi precursori come piccole molecole e polimeri biobased derivati da piante e / o microrganismi, i quali offrono una valida fonte di materia prima rinnovabile che può essere modificata e formulata in resine e inchiostri per AM. Questi biopolimeri svolgono in natura ruoli come elementi di segnalazione chimica, infrastrutture per lo stoccaggio e il consumo di energia, archiviazione di informazioni e applicazioni strutturali. Questi ultimi in particolare sono di grande interesse nell'AM poiché sono generalmente quelli con maggiori proprietà meccaniche e soddisfano i requisiti per fornire oggetti 3D in grado di mantenere la loro forma. I biopolimeri strutturali in natura servono appunto per creare, ad esempio nel caso della cellulosa, le pareti cellulari rigide che si trovano nelle piante e negli alberi. È tuttavia necessario superare alcune problematiche di processo quando si ha a che fare con questi materiali. In primo luogo, i biopolimeri presenti in natura come DNA, proteine e polisaccaridi possiedono generalmente un alto peso molecolare. Di conseguenza durante la lavorazione e la stampa, soprattutto nel caso della FDM, possono insorgere problemi legati alla viscosità intrinsecamente alta di questi biopolimeri o delle loro soluzioni. Alcuni di essi, nel caso della VP, richiedono anche una modifica chimica per effettuare la fotoreticolazione. In figura 68 sono riportati esempi di biopolimeri e polimeri sintetici per AM [39].

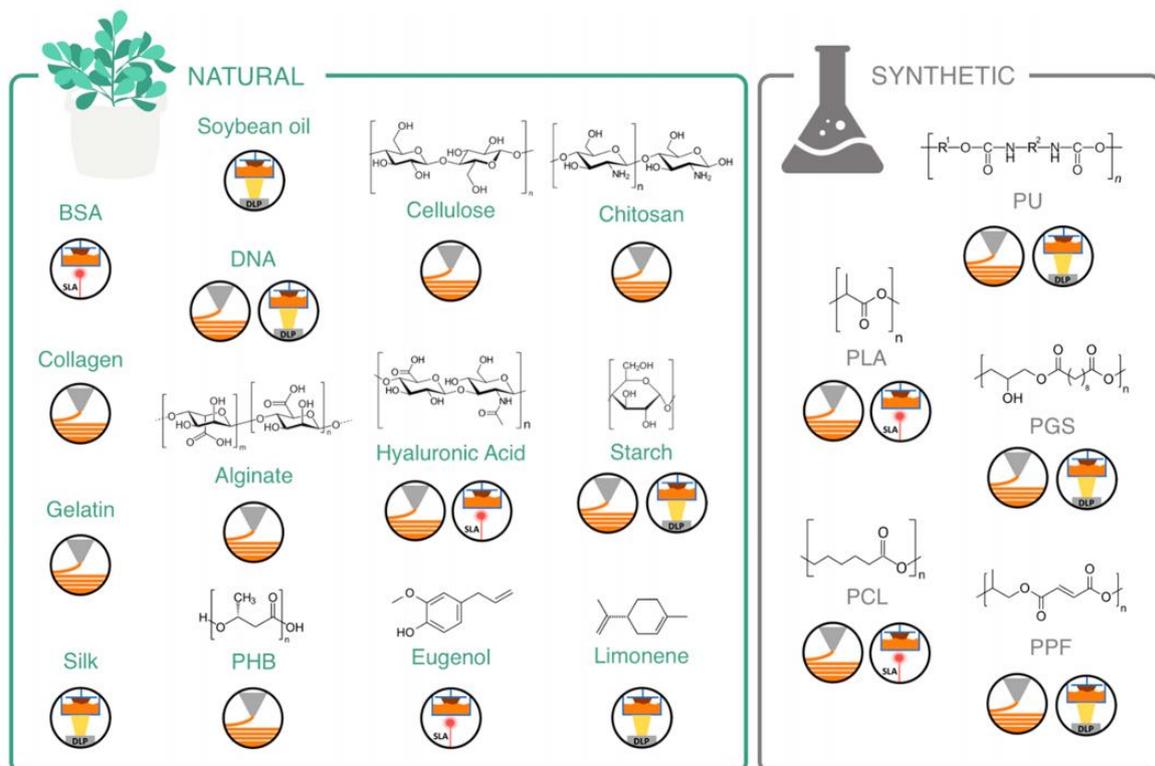


Figura 68: Esempi di materie prime rinnovabili sviluppate per AM, con relativa formula, prodotti direttamente in natura o sintetizzati [39]

6.1.1. Polisaccaridi

La cellulosa è un importante polisaccaride strutturale vegetale ed è anche il polimero organico più abbondante sul pianeta. Si trova nella parete cellulare primaria delle piante e può produrre fibre con eccezionali proprietà meccaniche. Queste fibre sono già utilizzate per produrre compositi a matrice polimerica anche nella stampa 3D, come enunciato in precedenza per l'SLS. Esiste anche una variante nanometrica (sotto forma di nanocristalli di cellulosa o CNC) utilizzata come agente rinforzante con elevata capacità di orientamento ed in grado di esibire i comportamenti di shear thinning e tizzotropici richiesti per un materiale estrudibile, ideale ad esempio per FDM. Con la cellulosa è possibile anche creare strutture stampate 3D che sono molto simili al legno naturale, anche per quanto riguarda le proprietà meccaniche, e sfruttando magari sottoprodotti della lavorazione del legno (normalmente di eucalipto, pino o acero) [39].

L'amido è una miscela di polisaccaridi prodotta dagli organismi per l'accumulo di energia. È composta da amilosio (unità di D-glucopiranosio unite dai legami glicosidici α -1 \rightarrow 4) e dall'amilopectina ramificata (identica all'amilosio a eccezione di occasionali legami α -1 \rightarrow 6 glicosidici). Nonostante presenti molte similitudini con la cellulosa, l'amido si presta meglio alle modifiche chimiche per la produzione di polimeri, grazie all'abbondante presenza nella sua struttura di gruppi idrossilici. Un esempio di tali modifiche è l'ozonizzazione, allo scopo di scindere i legami glicosidici delle molecole di amilosio e amilopectina e anche per sostituire i gruppi idrossilici con gruppi carbonile e carbossile. In questo modo l'elevata viscosità intrinseca di questo polimero naturale viene ridotta consentendo maggiore facilità di stampa. Un altro polisaccaride di interesse è l'alginato, il quale viene isolato dalle pareti cellulari delle alghe marine brune. La viscosità dell'alginato può essere ridotta per una maggiore stampabilità con le modifiche alla concentrazione e al grado di ossidazione. Questo biomateriale, in forma di alginato di sodio, sviluppa rapidamente una reticolazione ionica in presenza di ioni calcio e ciò può essere sfruttato nella stampa ad estrusione [39].

6.1.2. Proteine

Oltre ai polisaccaridi, le proteine rappresentano un'altra classe interessante e versatile di biopolimeri che sono stati studiati ed elaborati per l'AM. Il collagene è una proteina strutturale, componente principale del tessuto connettivo. Grazie alla sua capacità di promuovere l'adesione cellulare si presta bene per applicazioni di bioprinting. Il collagene è costituito da catene polipeptidiche disposte a tripla elica per formare fibrille allungate, difficili da processare in AM. È tuttavia possibile operare una sua idrolizzazione per ridurre il peso molecolare e mitigare questo problema. Un'altra importante risorsa è la chitina, una proteina strutturale che si trova nei gusci di insetti e crostacei (questi ultimi maggiormente utilizzati per reperire questo materiale). La chitina può essere deacetilata per formare il biopolimero chitosano, già di grande interesse nella sostituzione dei polimeri convenzionali anche in altri ambiti, come il packaging usa e getta. Il chitosano è composto da 2-amminoglucopiranosidi legati β -1 \rightarrow 4, strutturalmente simili ai glucopiranosidi legati β -1 \rightarrow 4 della cellulosa. Gli idrogel di chitosano vengono processati con successo da sistemi di stampa 3D basati sull'estrusione e un esempio di applicazione è l'ingegneria del tessuto osseo, allo scopo di aumentare la bioattività [39].

Le tecniche AM basate sull'estrusione sono le predominanti per la stampa 3D dei polimeri naturali, a causa della loro tendenza naturale ad aggregarsi in strutture fibrose e della loro viscosità elevata che ne rende difficile l'utilizzo, per esempio, in VP (nella quale il requisito di viscosità per le resine è generalmente minore o uguale a $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$). Sono state tuttavia sviluppate alcune strategie per sfruttare anche questa tecnica in modo ecosostenibile, come creare compositi con i già citati nanocristalli di cellulosa (anche se in questo caso il contenuto biopolimerico è relativamente basso rispetto alla matrice). Esistono anche alcune proteine che si prestano, seppur con alcune modifiche, alla fotopolimerizzazione in vasca, come la fibroina di seta. Questo materiale può essere raccolto dai bachi da seta e lavorato chimicamente per ottenerne una forma amorfa, con conformazioni casuali a spirale che la rendono idrosolubile e quindi processabile in VP. Un'altra fonte di materia prima biopolimerica per questa tecnologia di AM la si trova nelle proteine globulari, che presentano per loro natura viscosità ridotta ed elevata idrosolubilità. Alcuni esempi sono la fibroina di seta metacrilata, sviluppata come componente di resina primaria e in grado di produrre parti stampate con eccellente stabilità strutturale e biocompatibilità, L'albumina di siero bovino metacrilato (MABSA) altamente solubile in acqua (fino al 40% in peso, p / v) grazie alla sua forma globulare compatta. Gli oggetti stampati in VP con questi materiali possono essere sottoposti a un curing termico post-stampa, il quale denatura le proteine e produce bioplastiche con proprietà meccaniche paragonabili al PLA [39].

6.1.3. Polimeri sintetici biodegradabili

I poliesteri alifatici sono una famiglia piuttosto estesa di polimeri e sono ormai da tempo una delle principali alternative ai polimeri da fonti petrolchimiche. Sono disponibili in una vasta gamma di proprietà meccaniche (come termoplastiche ed elastomeriche) ed alcuni di essi presentano degradabilità chimica ed enzimatica. Tra questi si trova il famoso PLA e le sue diverse forme amorphe o semicristalline, polimero del quale si è già ampiamente discusso in quanto uno dei principali utilizzati in FDM. Ne sono disponibili anche copolimeri con PGA (acido poliglicolico) denominati PLGA con velocità di degradazione aumentata rispetto alla forma pura. La degradazione può anche venire sfruttata in alcuni casi per migliorare la risoluzione dei pezzi stampati. Anche il copolimero Poly (L-lactide-co-ε-caprolactone) o PLC è stato esaminato per la stampa FDM. È più morbido ed elastico del PLA e presenta una velocità di degradazione ancora maggiore rispetto al PCL, cosa che tuttavia lo rende inadatto per alcune applicazioni. Per aumentare la resistenza del PLA senza comprometterne la degradabilità si possono invece sfruttare processi covalenti dinamici, come le reazioni di Diels-Alder termicamente reversibili. Queste rinforzano le parti stampate producendo legami covalenti tra i filamenti e gli strati depositati. I poliidrossialcanoati (PHA) sono un'altra classe di poliesteri da tenere in considerazione. Possono essere prodotti naturalmente da batteri con proprietà meccaniche regolabili. Il più comune tra questi è il poli (3-idrossibutirrato) o PHB. Questo polimero termoplastico possiede molte grandi proprietà ma è una sostanza di per sé molto fragile. Esistono tuttavia molti metodi per migliorare la sua resistenza meccanica, come l'aggiunta di cariche rinforzanti [39].

Il PCL, o policaprolattone, è un polimero semicristallino ampiamente studiato e biocompatibile con una bassa temperatura di fusione. Era in passato prodotto principalmente da fonti non naturali, tuttavia negli ultimi decenni è stata portata avanti un'intensa ricerca relativa alla sua produzione dalle biomasse. Si tratta di un materiale dal grande interesse biomedico grazie alla sua compatibilità con molti farmaci e alla cinetica di degradazione lenta. Il PCL è quindi particolarmente adatto per fabbricare in AM sistemi di rilascio di farmaci a lungo termine. La velocità di idrolisi, le proprietà meccaniche e la di viscosità possono essere adattate realizzandone dei copolimeri incorporando legami più labili nelle sue catene. Nonostante questi accorgimenti la fabbricazione additiva per estrusione rimane il sistema più indicato per processare questo polimero. Per creare un PCL compatibile con altre tecniche AM è necessaria una o più modifiche chimiche. Un esempio è il lavoro svolto da Elomaa et al. [44] nella produzione di oligomeri di PCL a tre braccia, di diverso peso molecolare, i quali sono stati funzionalizzati con anidride metacrilica, divenendo suscettibili alla fotoreticolazione (formula chimica riportata in figura 69). Per processare in VP questi precursori non è necessario l'utilizzo di solventi ma è sufficiente riscaldare questi oligomeri al di sopra della temperatura di fusione (60 ° C) per ottenere la viscosità adatta. In questo modo si ottiene inoltre un ritiro del materiale praticamente nullo ed è possibile produrre ad esempio scaffold estremamente precisi [39].

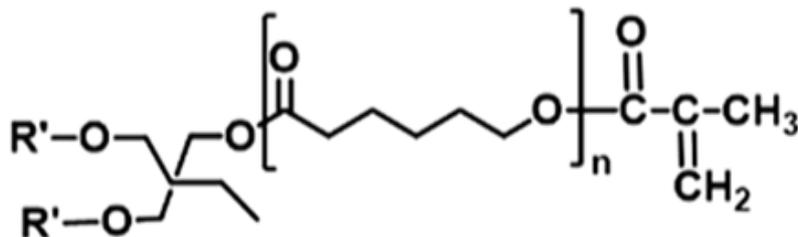


Figura 69: Formula chimica di un oligomero di PCL a tre braccia, modificato per essere fotoreticolabile [39]

I fumarati di polipropilene (PPF) sono un'altra promettente classe di biomateriali polimerici biocompatibili e biodegradabili. La degradazione avviene per scissione del PPF in glicole propilenico e acido fumarico, che sono a loro volta biocompatibili. Questo polimero viene normalmente elaborato in VP, poiché possiede siti insaturi nelle sue catene che possono dare fotopolimerizzazione. Viene solitamente combinato con dietilfumarato (DEF) per ridurre la viscosità. È anche possibile processare il PPF in FDM, a condizione però che vi sia una testina di polimerizzazione UV incorporata nei sistemi di stampa, eventualmente con l'aggiunta di un reticolante fotosensibile per facilitare il processo. Per ottenere un rapporto di reticolazione più elevato e migliorare le prestazioni meccaniche i materiali in PPF sono generalmente post-polimerizzati. In figura 70 è presente un esempio delle strutture 3D che si possono ottenere stampando il PPF con particolari tecniche di micro-SLA [39].

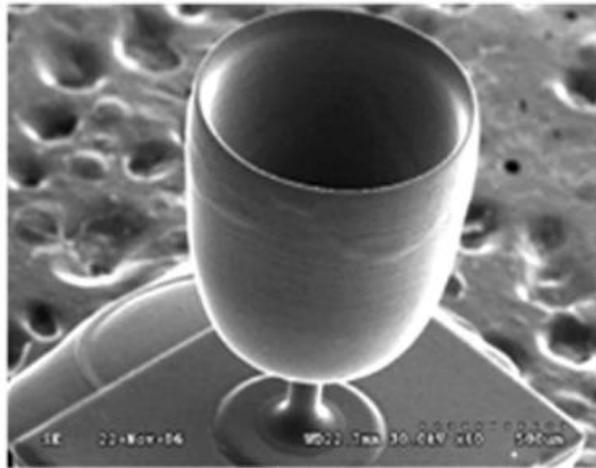


Figura 70: Immagine al SEM della struttura in PPF prodotta da Lee et al. utilizzando la microstereolitografia [38]

Tra i polimeri sintetici biodegradabili sono presenti anche elastomeri, come il poli (glicerolo sebacato) o PGS, un elastomero biodegradabile ampiamente utilizzato e sintetizzato tramite la condensazione termica tra glicerolo e acido sebacico. Oltre alla sua eccellente biocompatibilità e biodegradabilità, il PGS polimerizzato presenta appunto una robusta elasticità grazie alla sua struttura reticolata chimicamente stabile. Tale struttura può con alcuni accorgimenti essere ottenuta in un processo di stampa 3D per fotopolimerizzazione. Anche i poliuretani sono stati studiati come polimeri biodegradabili per l'AM sostenibile. La maggior parte di questi polimeri è capace di formare fasi distinte composte da segmenti morbidi e duri. Questa separazione di fase avviene grazie a legami idrogeno incrociati che formano i segmenti più duri e può potenzialmente facilitare il processo di stampa. Sfortunatamente molti poliuretani sono sintetizzati a partire da monomeri di isocianato e solventi organici, i quali presentano tutti problemi di tossicità e inquinamento ambientale. È stato quindi sviluppato un poliuretano in grado di essere sintetizzato in solvente acquoso. I PU a base acquosa possono essere biodegradabili ed avere una gamma di proprietà meccaniche e di degradazione regolabili, possono anche gelificare variando la composizione dei segmenti molli nelle catene. Vengono utilizzati anch'essi per molte applicazioni biomediche, grazie alla loro biodegradabilità e biocompatibilità [39].

6.1.4. Piccole molecole rinnovabili per VP

Seppur non vasto come il campo di ricerca legato alle tecniche di estrusione, anche gli studi sui precursori ecosostenibili per la fotopolimerizzazione in vasca sono in continuo sviluppo ed espansione. Oltre agli esempi riportati nelle sezioni precedenti di questo capitolo saranno qui trattati in modo più esplicito questi materiali. Sono state formulate diverse resine bioderivate, come isobornil acrilato, 1,10-decandiolo diacrilato, pentaeritritolo tetraacrilato e altri oligomeri acrilati multifunzionali. Esistono anche resine fotopolimeriche biobased a base di metacrilati di olio di soia modificato in olio di soia epossidato, queste possono avere diverse rigidità e valori di tenacità a seconda del numero di gruppi funzionali per oligomero (esempio in figura 71a). Altre resine simili facenti parte della stessa classe sono derivate da molte piante, e persino da alcuni insetti, attraverso molecole naturali chiamate terpeni [39].

Sono stati sperimentati anche fenoli naturali insieme alla cosiddetta chimica del clic-tiolo-ene per sviluppare una resina adatta per la stampa VP. Ding et al. hanno così creato resine fotoreattive da biomassa rinnovabile, combinando un diacrilato strutturale sintetizzato da una dimerizzazione di eugenolo (4-allil-2-metossifenolo) con un ditolo attraverso la reazione radicale clic-tiolo-ene, utilizzando come diluente guaiacolo (2-metossifenolo) metacrilato e alcool vanillico, come foto-reticolante il (4 (idrossimetil) -2-metossifenolo) dimetacrilato ed un fotoiniziatore radicale (reazione complessiva riportata nello schema in figura 71b). Più recentemente è stata anche prodotta una resina partendo dalla vanillina metacrilata e utilizzando dimetacrilato di glicerolo come agente reticolante, senza la necessità di solventi. Questi interessanti precursori basati su biomolecole presenti in natura sono alternative promettenti e possono aggirare molti degli inconvenienti dei polimeri tradizionali per la stampa 3D derivati dal petrolio [39].

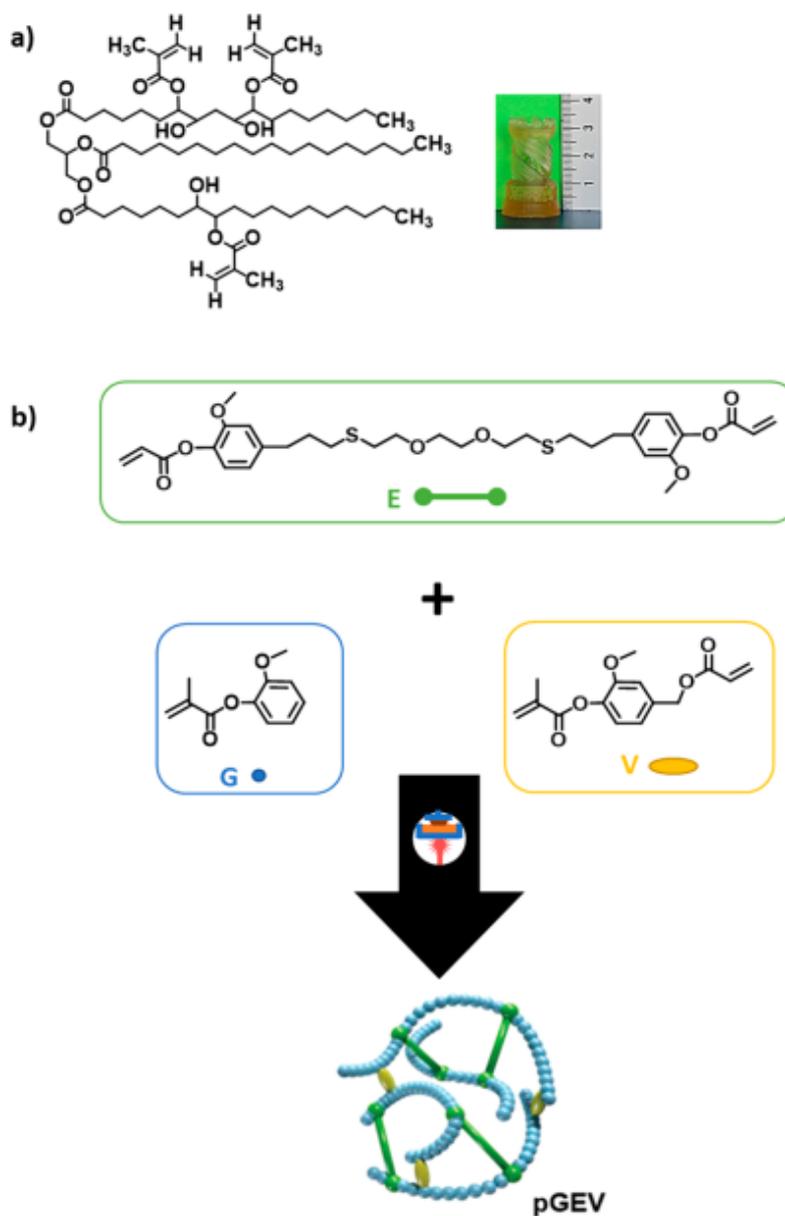


Figura 71: resine per la fotopolimerizzazione di derivazione naturale: (a) Acrilato di olio di soia ed esempio di stampa (b) Acrilati a base di fenoli naturali: E = 3,6-diossa-1,8-ottaneditiolo eugenolo, G = guaiacolo metacrilato e V = alcool vanillico metacrilato [39]

6.2. Riprocesso, rimodellazione e riciclo chimico

Per costruire un'economia che sia sostenibile ecologicamente ed anche economicamente è fondamentale concentrarsi anche su soluzioni innovative per il riciclo e riutilizzo della plastica. Dal momento che la stampa 3D è diventata un'opzione di produzione praticabile per molte applicazioni, vanno applicati anche qui gli stessi criteri. Il primo approccio per ridurre l'impatto di rifiuti di plastica è quello di riutilizzare tali rifiuti come materiali che potrebbero essere stampati in 3D, almeno parzialmente. Considerando che i rifiuti polimerici principali sono costituiti da poliolefine, PET e altri poliesteri, gli scarti costituiti da questi materiali sono stati i primi ad essere studiati per l'incorporazione come materie prime per AM. I tentativi di riciclare il PE per stampa 3d ad estrusione, sia ad alta che a bassa densità, hanno evidenziato diverse criticità dovute ai problemi di adesione e deformazione del materiale ottenuto dalla stampa, nonostante l'elevata stabilità termica renderebbe la pratica vantaggiosa. Studi simili sul PP hanno sottolineato la necessità di ottenere dai rifiuti poliolefinici un materiale che soddisfi le proprietà richieste per la stampa 3D. Tale scopo si può raggiungere caricando questi rifiuti con fibre naturali, oppure realizzando dei blend con l'ausilio di compatibilizzanti [39].

Il PET riciclato (rPET) è stato utilizzato come materia prima per i processi di stampa 3D ad estrusione ed il materiale risultante ha dimostrato una resistenza a trazione simile a quella dei filamenti commerciali. È stato studiato anche il possibile riciclo del PC proveniente dai rifiuti elettronici, per produrre filamenti per la FDM. È stato quindi dimostrato che ciò è possibile fino a tre volte prima che le proprietà del materiale si degradino a tal punto da renderlo non stampabile. Per quanto riguarda invece il PLA e l'ABS, già regolarmente impiegati nella stampa 3D, gli studi hanno dimostrato che entrambi i polimeri non possono essere ristampati più di due volte a causa del significativo aumento della viscosità (per il PLA) e della diminuzione della resistenza sia a trazione che a compressione (per l'ABS). Ciononostante, riutilizzare i rifiuti di questi due polimeri in FDM può comunque essere un metodo conveniente, anche se solo per un periodo di utilizzo aggiuntivo. Sebbene questi risultati siano incoraggianti, alternative più sostenibili e durevoli sono ancora necessarie [39].

Esistono invece materiali definiti di progettazione circolare, ovvero progettati e sintetizzati tenendo conto della loro gestione del fine vita e quindi con l'intenzione del riciclaggio post-utilizzo e della loro reimplementazione come materia prima. Questo approccio fornisce al materiale una vita a ciclo chiuso teoricamente infinito e riduce notevolmente gli sprechi. Per i materiali stampati in 3D esistono 3 diversi metodi per ottenere questo risultato e sono la rimodellazione, il riprocesso ed il riciclo chimico, rappresentati nello schema in figura 72. La rimodellazione implica che un polimero venga rimodellato e riformato, al riscaldamento o all'irraggiamento con la luce. Questa strategia consente anche la riparazione dell'oggetto stampato se danneggiato. Il riprocesso consiste invece nello sciogliere o macinare un oggetto per riottenerne un pallet o una polvere, che può a sua volta essere rimodellata in una resina, in un filamento o essere utilizzata direttamente in un processo SLS. Infine, il riciclo chimico è la depolimerizzazione del materiale, che subirà quindi una reazione chimica per recuperare i monomeri di partenza. In tutti e tre i casi, i nuovi oggetti stampati in 3D devono mantenere le stesse proprietà dei precedenti. Risulta alquanto immediato capire come ottenere un materiale di questo tipo sia una sfida non indifferente. I primi risultati nell'ottenimento di simili materiali sono piuttosto recenti ed ancora in fase sperimentale [39].

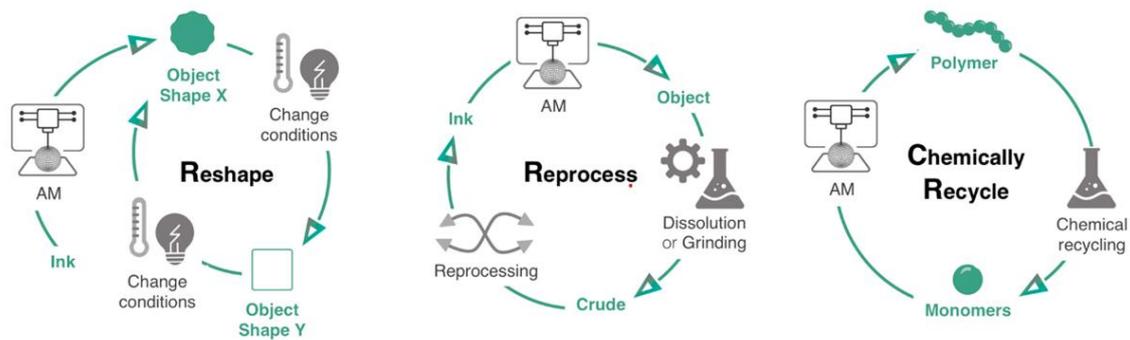


Figura 72: Opzioni per la gestione a fine vita degli oggetti stampati in 3D: rimodellare, rielaborare e riciclare chimicamente.

I polimeri termoindurenti versano in una situazione ancora più critica per quanto riguarda il riciclo. A differenza dei termoplastici, sono intrinsecamente non riciclabili a causa della reticolazione permanente con legami covalenti. Questa famiglia di polimeri rappresenta il 15-20% dell'attuale produzione di plastica. Tuttavia, nell'impiego come materiale per stampa 3D i termoindurenti rappresentano quasi il 50%. La fase di rimodellazione è spesso non praticabile, si stanno quindi concentrando gli studi sul ritrattamento ed il riciclaggio chimico (seppur in misura minore). Una soluzione può essere trovata nelle reti adattive covalenti (CAN), si tratta di reti polimeriche che contengono legami covalenti intercambiabili. Una sottocategoria di CAN, nota come vitrimeri, è particolarmente interessante come fonte di materiali riciclabili per AM. Questi polimeri subiscono reazioni di scambio di legame associativo con attivazione termica, preservando quindi il numero di legami incrociati nella matrice e mantenendo le proprietà meccaniche del termoindurente. È possibile ottenere resine epossidiche a base di vitrimeri che possono essere riciclate sciogliendole in glicole etilenico, il processo è svolto in un contenitore sigillato a 180 ° C per 6 h e dà come risultato i vitrimeri depolimerizzati. Tuttavia, la reazione di polimerizzazione è piuttosto complicata e riduce l'utilizzo di questo materiale a tecniche di stampa 3D a scrittura diretta con inchiostro, limitandone quindi anche la complessità geometrica e la risoluzione.

Per l'utilizzo di termoindurenti riciclabili in VP ad alta risoluzione si può utilizzare un metodo innovativo proposto da Zhang et al. che consiste nella preparazione di un termoindurente ricondizionabile. Viene impiegando un fotoiniziatore e un reticolante insieme all'idrossi-3-fenossipropil acrilato come monomero e si produce un polimero contenente legami covalenti sia permanenti che dinamici. Ciò ne consente la rimodellazione, che deve avvenire a una temperatura elevata (superiore a 180 ° C) per attivare le reazioni di scambio di legame (questo processo è illustrato in figura 73). Lo stesso materiale ha anche dimostrato interessanti proprietà autorigeneranti, semplicemente aggiungendo materiale nella zona danneggiata. Infine, il materiale può essere lavorato meccanicamente e dalle polveri prodotte è possibile ricreare nuovo precursore tramite le reazioni di scambio di legame ad alta temperatura. I provini ottenuti dal riciclo di questo materiale mostrano solo una perdita minima della rigidità, ma la UTS decresce in modo significativo dopo alcuni cicli (da 15 MPa per il materiale al primo ciclo si scende a meno di 12 MPa dopo il terzo) [39].

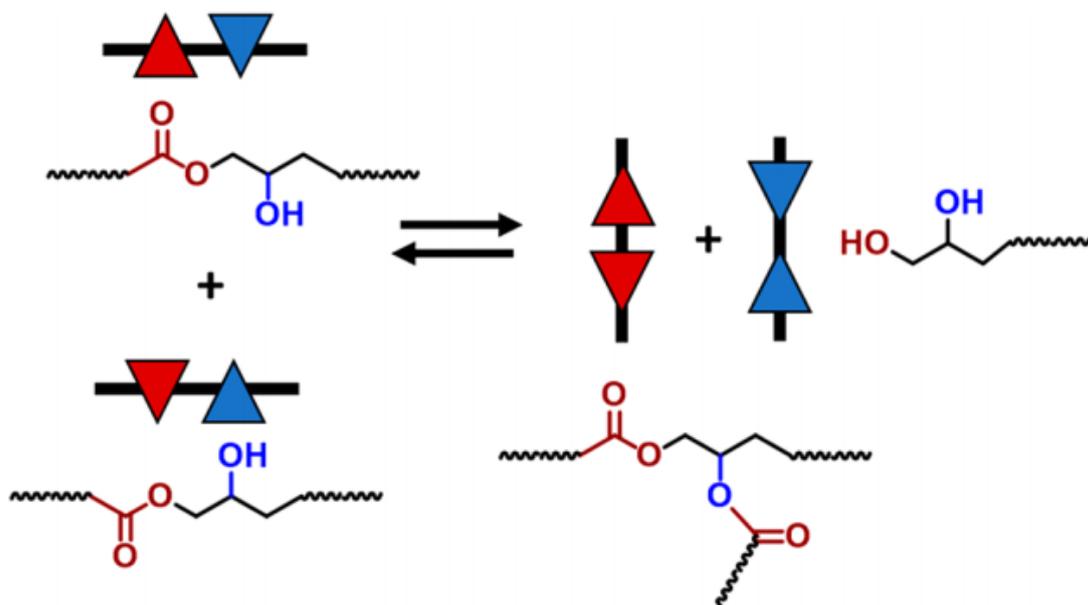


Figura 73: Schema di formazione e scambio dei legami covalenti dinamici [39]

6.3. AM per applicazioni di sostenibilità

Al di là del riciclo e dell'utilizzo di materiali da risorse rinnovabili e / o biodegradabili, l'implementazione dell'AM può anche avere un impatto significativo sulle pratiche e sulle procedure di produzione esistenti, con materiali comunemente impiegati. Come si è discusso nei precedenti capitoli, queste tecnologie possiedono numerosi vantaggi rispetto alle tecniche di produzione tradizionali e molti di essi possono rendere le linee di produzione più ecosostenibili. Si possono utilizzare i materiali di stampa in modo più efficiente, riducendo gli scarti e apportando materiale solo ove necessario. Si possono fabbricare prodotti in loco, senza la necessità di una produzione esterna e quindi di un trasporto inquinante ed un imballaggio usa e getta. Qualora la spedizione sia inevitabile, le parti stampate in 3D risulteranno comunque più leggere proprio grazie all'ottimizzazione di design che consente il risparmio di materiale. Questi sono solo i principali metodi con cui la stampa 3D può contribuire alla sostenibilità, ne esistono anche altri ancora più innovativi. Uno di questi è l'uso della cosiddetta stampa 4D. Questa pratica consiste nella produzione di parti stampate in 3D geometricamente semplici, queste subiscono poi un ulteriore cambiamento di forma in risposta ad uno stimolo esterno, come il cambiamento di temperatura, l'esposizione alla luce o la pressione osmotica. Questa peculiare caratteristica può essere particolarmente utile per la riduzione dei costi e dei consumi di spedizione, producendo parti più compatte e semplici da stoccare e spedire che poi acquisiranno la forma voluta, più ingombrante e complessa, solamente nel luogo del bisogno. In figura 74 sono riportati due esempi di questo genere [39].

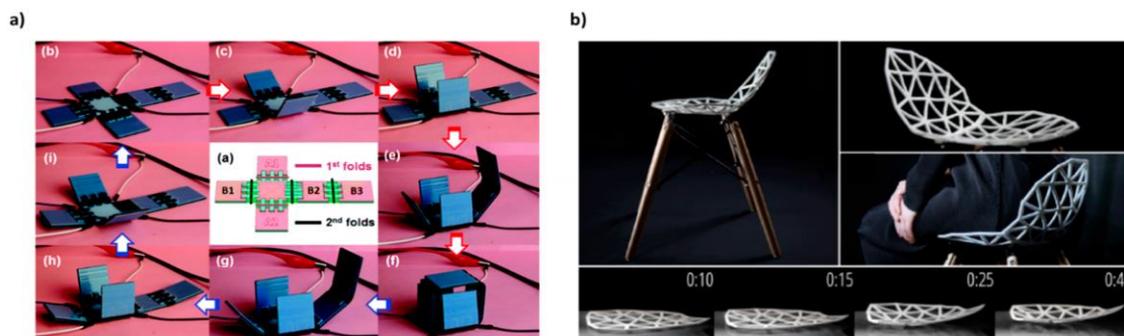


Figura 74: Parti prodotte in AM con attività quadridimensionale: a) scatola cubica pieghevole sequenziale, prodotta stampando più gruppi di fili conduttivi in diversi strati per riscaldare un elastomero a cristalli liquidi con indirizzabilità, b) Combinazione delle proprietà di restringimento e flessione degli attuatori termoplastici (PLA) con algoritmi geometrici personalizzati per la stampa 4D funzionale [39]

La riduzione dei costi di trasporto può avvenire anche nel campo dell'edilizia commerciale, spostando l'intero processo di assemblaggio nel sito designato. Esistono infatti stampanti di grandi dimensioni che possono essere installate in loco per la produzione personalizzata di singole parti o addirittura di interi edifici di varie dimensioni. La complessità dei beni spediti viene quindi notevolmente ridotta, così come gli imballaggi, i costi, i consumi energetici ed i rifiuti di cantiere. Esistono già molti edifici prodotti in questa maniera, per esempio a Dubai (in figura 75), ma anche in Italia (seppur ancora solo a scopo espositivo), e stanno diventando sempre più comuni [39].



Figura 75: In alto, ricostruzione di un possibile processo di stampa delle case [40]. In basso, il più grande edificio al mondo stampato in 3D (Dubai), in basso a sinistra è presente anche il macchinario utilizzato [41]

L'AM Risultata un'opportunità efficace anche per quanto concerne la produzione di dispositivi per la fermentazione o la produzione di composti di alto valore, da una materia prima di minor valore. Questi dispositivi sono i reattori a stato solido (o "reactionware"), che consentono la deposizione precisa di catalizzatori o l'introduzione di reagenti in un punto specifico nello spazio o nel tempo durante la reazione. Un'azienda produttrice in questo settore è la Cronin, che è stata particolarmente influente fabbricando questi dispositivi a basso costo con la stampa 3D e utilizzando anche materiali di partenza economici. Producendo in AM questi reattori, è possibile introdurre reagenti o catalizzatori in posizioni pre-programmate, riducendo tempi e costi di produzione e semplificando al contempo le procedure operative. Molti aspetti del dispositivo, come la portata e le dimensioni, possono essere facilmente adattati grazie alle libertà geometriche dell'AM, per ottimizzare l'efficienza per un particolare tipo di reazione e quindi ridurre i consumi e gli sprechi di materiale. Con i reactionware così fabbricati sono stati già prodotti con successo diversi tipi di composti, inclusi eterocicli, prodotti Diels – Alder, immine, ammine e polimeri di coordinazione. Una progettazione intelligente consiste nello stampare varie camere di reazione con canali di collegamento, in questo modo il dispositivo resta sigillato mentre diverse reazioni possono venir attivate in sequenza semplicemente facendolo ruotare (schema illustrativo in figura 76). Si verifica quindi una sintesi multistep senza la necessità di pompe o manipolazione dei reagenti liquidi durante il funzionamento (ciò si traduce in ulteriori riduzioni di costi e consumi) [39].

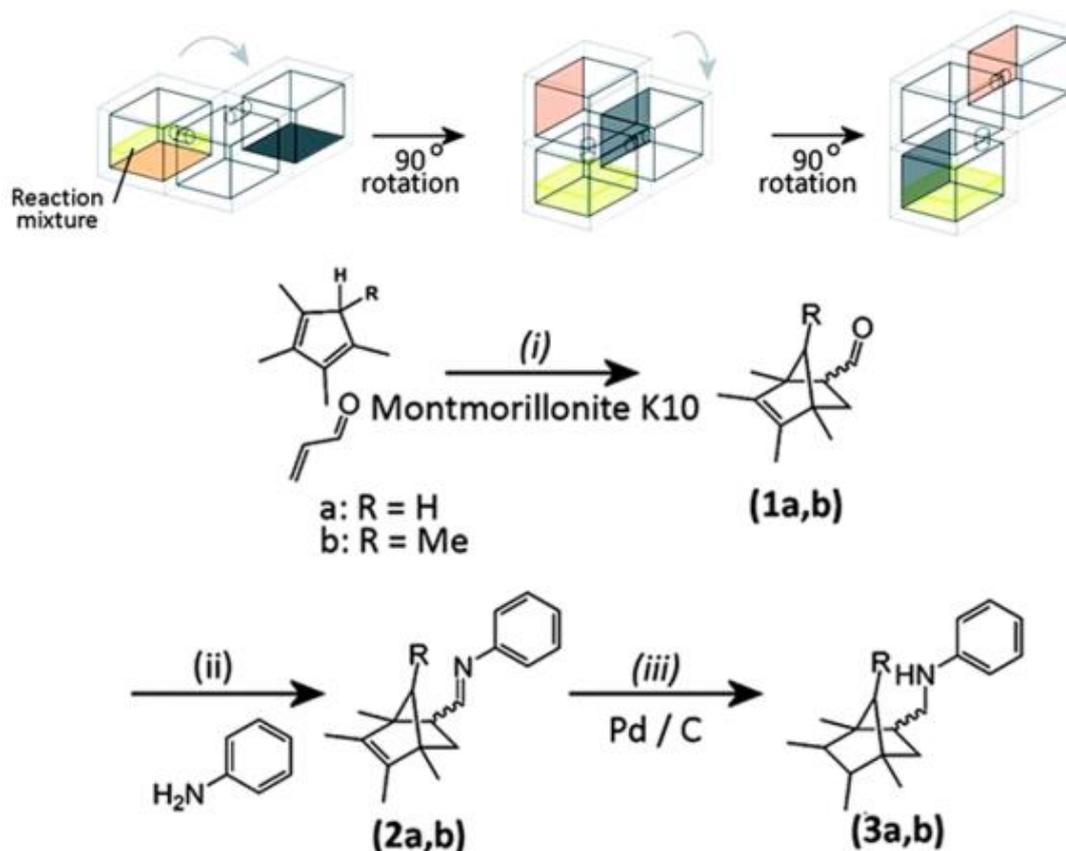


Figura 76: Schema della reazione a più fasi utilizzando il reactionware della Cronin, con trasferimento della miscela di reazione da una camera all'altra per rotazione del dispositivo, al termine di ciascuna fase di reazione. Sequenza di reazione organica in tre fasi: (i) ciclizzazione di Diels – Alder, (ii) formazione di un'immina e (iii) idrogenazione dell'immina alla ammina secondaria corrispondente [39]

Invece dei comuni catalizzatori, questi reattori possono anche ospitare enzimi o cellule metabolicamente attive, per l'incapsulamento delle quali sono stati studiati diversi materiali, sia sintetici che derivati biologicamente (schema di funzionamento in figura 77). Per esempio, i polimeri naturali come la carragenina e l'acido ialuronico combinati in miscele hanno prodotto un materiale stampabile che può incapsulare i microbi in grado di degradare gli inquinanti chimici o produrre cellulosa batterica. Allo stesso modo sono stati utilizzati particolari polimeri sintetici, come la pluronica funzionalizzata o nuovi copolimeri triblock, per creare reattori AM con incapsulate cellule di lievito per l'industria alimentare. I reattori a stato solido stampati in 3D dimostrano in fine robustezza e buone proprietà meccaniche, che ne consentono il riutilizzo in molti round di reazione / fermentazione. Sono sempre più numerose le aziende che fanno affidamento su questi dispositivi sostenibili e riutilizzabili, rendendoli una risorsa molto valida per il presente e soprattutto per il futuro [39].

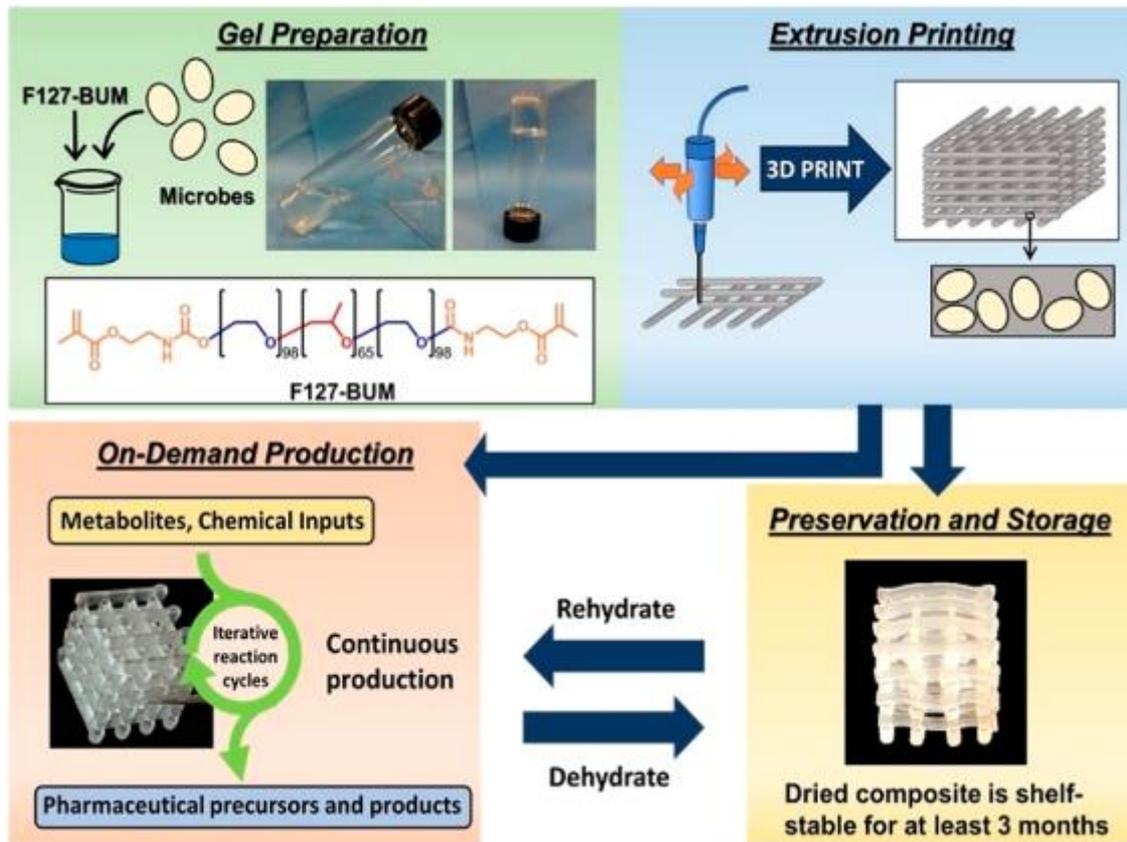


Figura 77: Schema di utilizzo di idrogel utilizzati per immobilizzare lieviti e batteri per lo sviluppo di una classe stampabile in 3D di materiali viventi, con i quali produrre i reattori a stato solido. Questi dispositivi possono essere impiegati direttamente in cicli iterativi di bioprocessing o conservati (deidratandoli) per un utilizzo su richiesta in un secondo momento. Sono possibili più cicli di riutilizzo senza che si verifichi una riduzione dell'efficienza [39]

6.4. Conclusioni sulla sostenibilità dei processi AM

L'AM deve adattarsi alla futura economia della plastica, che sta cercando lentamente di separarsi dalla dipendenza petrolchimica. I filamenti, le polveri, le resine e gli inchiostri per la stampa 3D dovranno fare affidamento sempre di più su fonti rinnovabili di materie prime, sfruttando piante, microbi e altri organismi. Di pari passo dovrà avanzare il progresso nelle modifiche chimiche per rendere questi materiali processabili dai più comuni sistemi di stampa 3D. L'AM dovrà integrarsi nell'economia del riciclo e riutilizzo che si sta costruendo, dovrà innanzitutto provvedere a riciclare il materiale in eccesso e indesiderato in una nuova materia prima e trovare inoltre nuovi metodi affinché anche il materiale dei componenti a fine vita sia facilmente riciclabile. Questo aspetto è attualmente piuttosto indietro, poiché sono ancora pochi i polimeri che possono essere riciclati numerose volte senza perdere le loro proprietà, oppure essere depolimerizzati per riottenere nuovi monomeri. Si ottiene invece più spesso una miscela di oligomeri con ampio range di pesi molecolari (che può comunque essere ancora utilizzata come fonte di chemicals). La ricerca futura dovrà quindi estendere la gamma di materiali che presentano l'inversione quantitativa dei polimeri e l'isolamento dei monomeri puri, con particolare attenzione a quelli derivati da risorse rinnovabili. O altrimenti prevedere per lo meno una strategia di degradazione non inquinante. Inoltre, il tutto dovrà anche essere reso economicamente vantaggioso, cosa sfortunatamente ancora non veritiera per molti metodi di riciclo che porterebbero a produrre polimeri riciclati addirittura più costosi di quelli vergini. Infine, AM fornirà la capacità di sviluppare nuove soluzioni per rendere i processi di ogni genere più economici ed ecosostenibili, come per gli esempi ripostati nella sezione precedente. Di fronte a tutti questi presupposti ed essendo la stampa 3D un campo altamente interdisciplinare, che coinvolge la chimica e la scienza dei materiali ma anche la meccanica e l'informatica, è necessaria una collaborazione più ampia in tutte queste discipline, di modo da fornire sempre più soluzioni alla sostenibilità del 21 ° secolo [39].

7. Caso studio N° 1: testina di un robot ad uso alimentare rivoluzionata con la stampa 3D FDM

Questo caso studio è stato descritto in collaborazione con l'azienda Live-tech S.R.L., con sede a Monticello d'alba. Si tratta di un'azienda specializzata nella progettazione, costruzione e vendita di macchinari per il confezionamento alimentare. Hanno due principali serie di macchinari, completati da un'ampia serie di accessori. Realizzano soluzioni personalizzate per ogni progetto sulla base delle specifiche tecniche richieste dai clienti, tra i quali troviamo aziende come la Ferrero e la Barilla. Inoltre offrono Consulenza per l'ottimizzazione di confezioni e imballaggi, allo scopo di migliorare la qualità, aumentare l'efficienza e ridurre i costi. Nella figura 78 sottostante è riportata a titolo di esempio l'immagine di un macchinario della serie E, che privilegia l'ecologia e l'efficienza, mentre la serie X privilegia le alte prestazioni.



Figura 78: Macchinario Live-tech della serie E [42]

Per il confezionamento dei prodotti questi macchinari utilizzano robot LRS (come quello riportato in figura 79) sui quali sono montati sistemi di afferraggio pneumatici ad aspirazione, questi consentono di manipolare oggetti utilizzando ventose collegate ad una pompa a vuoto, la quale esercita una potente forza di aspirazione verso l'interno. I metodi pneumatici presentano vantaggi nel sollevare pezzi di svariate dimensioni (anche piuttosto grandi), piatti e lisci nell'industria dei semiconduttori e nell'industria alimentare [43]. Le testine di aspirazione utilizzate nei macchinari Live-tech hanno normalmente due ventose, tuttavia ne esiste anche una variante a 9 ventose, in grado di sollevare pacchi di pastasciutta pesanti 5 kg.



Figura 79: Robot LRS 2E, montato sulle macchine della serie E [42]

La versione a doppia ventosa è quella maggiormente utilizzata durante le operazioni necessarie all'inscatolamento, viene impiegata per afferrare piccoli oggetti di tipo differente. Comunemente si tratta di prodotti alimentari di piccole dimensioni già avvolti in un packaging primario come barrette o biscotti confezionati, ma in alcuni casi manipola anche prodotti nudi come singoli cioccolatini. Per questo motivo è dunque essenziale che i materiali utilizzati nella fabbricazione di questi sistemi di afferraggio siano certificati come compatibili al contatto con gli alimenti. Sono proprio le testine a due ventose che l'azienda intende rivoluzionare utilizzando la stampa 3D FDM, con lo scopo di renderle più leggere e funzionali, in modo da diminuire i costi di realizzazione e soprattutto di processo dei macchinari in opera. Nel caso i test su queste testine abbiano successo si prospetta di estendere la fabbricazione in AM anche ad altri componenti dei loro macchinari.

7.1. Attuali caratteristiche del componente

Queste testine sono attualmente realizzate in alluminio secondo la geometria riportata nei disegni tecnici in figura 80 e 81. Vengono prodotte da un'azienda esterna partendo da semilavorati e sono composte da due pezzi distinti (collettore e piastra di supporto delle ventose), lavorati meccanicamente con operazioni di tornitura, foratura e filettatura, per ottenere i canali necessari all'aspirazione dell'aria e all'alloggiamento delle viti di giunzione. L'azienda sta ora portando avanti una ricerca con l'obiettivo di apportare un'innovazione alla produzione di questi componenti, fabbricando tali pezzi in maniera autonoma, in polimero e con un design migliorato per risparmiare materiale. Analizzando la produzione dell'azienda risulta che il volume produttivo di questi sistemi di afferraggio è di sole alcune unità ogni anno. Non risulta quindi vantaggioso e neppure giustificabile in termini logistici ed economici l'implementazione e l'utilizzo di impianti ad alta produttività, come sistemi di injection molding. Tali sistemi richiederebbero infatti un investimento iniziale molto oneroso e non ammortizzabile su di una grande quantità di prodotti. La scelta si è quindi rivolta sui sistemi di stampa 3D, in particolare sulla FDM che è l'alternativa più economica e relativamente semplice da utilizzare

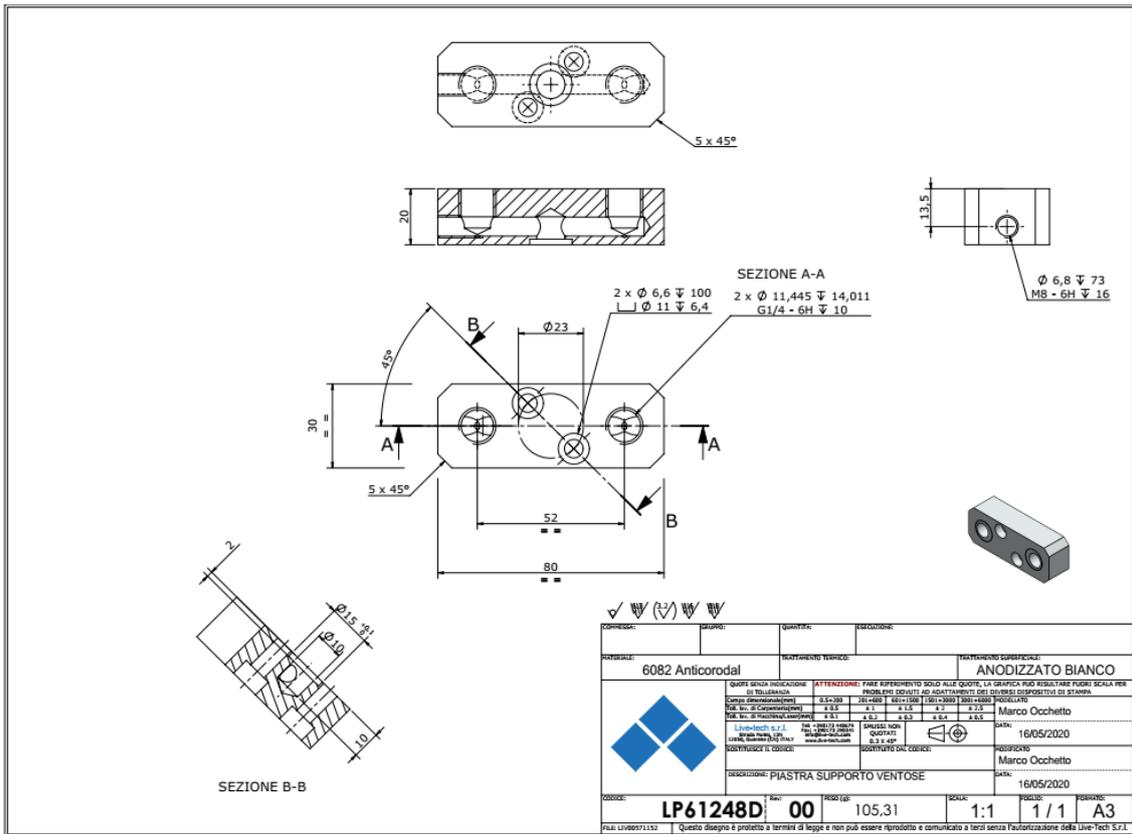


Figura 80: Disegno tecnico della piastra di supporto delle ventose

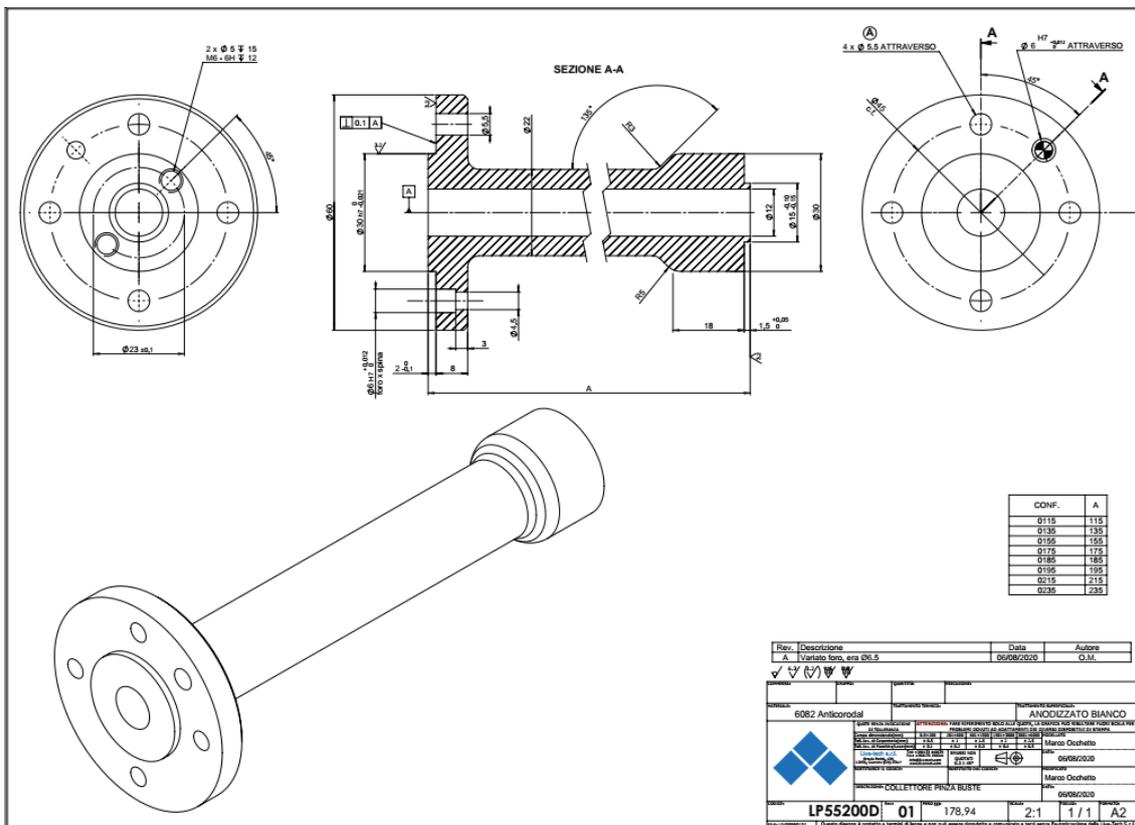


Figure 81: Disegno tecnico del collettore

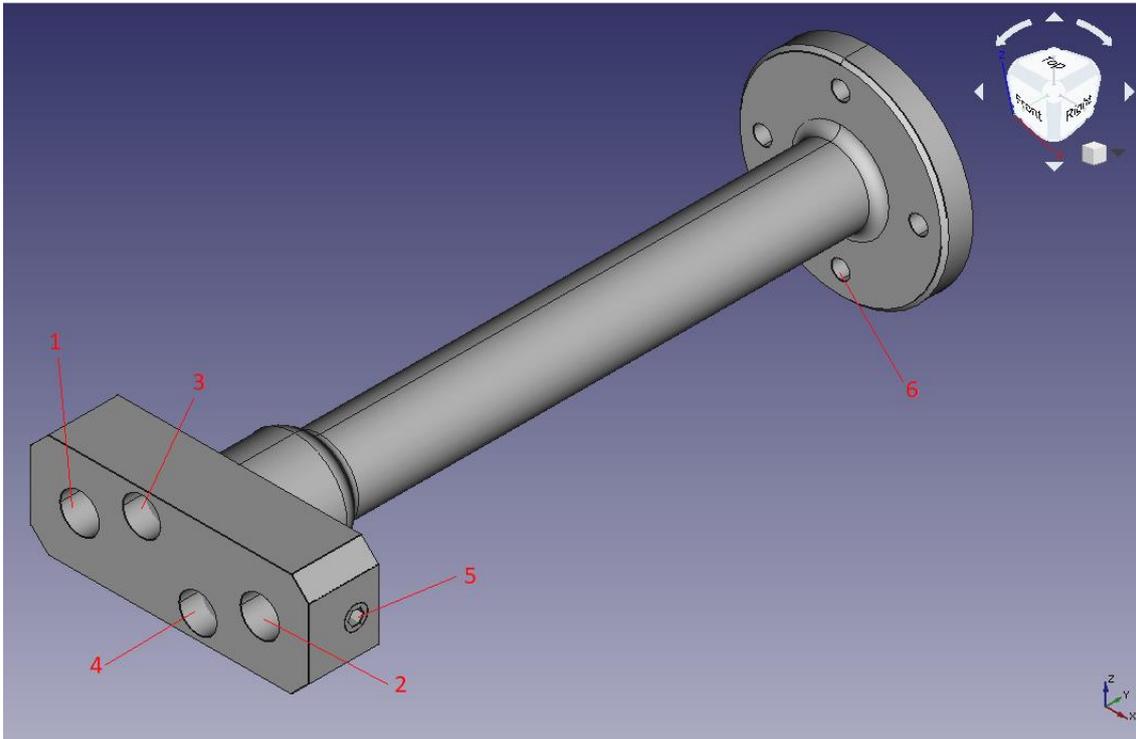


Figure 82: Modello CAD della testina, rappresentazione a facce piene

La testina è costituita da una piastra principale (rappresentata nel disegno tecnico in figura 80) e da un connettore (rappresentata nel disegno tecnico in figura 81). Per la visualizzazione dei modelli CAD della testina sono stati utilizzati i programmi FreeCAD versione 0.18 ed Autodesk Inventor versione 2012. L'elemento principale della testina è la piastra di supporto per le ventose, questa contiene i canali attraverso i quali l'aria viene aspirata, permettendo l'afferraggio degli oggetti. Tali canali sono composti dai fori 1 e 2 (visibili in figura 82), i quali sono connessi al canale interno 7 (visibile in figura 83 e 84) orizzontale comune e perpendicolare al foro 5. Il canale è connesso a sua volta al collettore (canale 10) tramite il foro centrale superiore della piastra. Nei fori 1 e 2 sono inserite le ventose in materiale elastomerico, mentre nei fori 3 e 4 vengono inserite le viti che andranno a fare presa nei fori filettati 8 e 9 del collettore, costituendo così la giunzione meccanica tra le due parti della testina. Il foro indicato col numero 5 non svolge un ruolo nell'operazione di aspirazione del sistema di afferraggio ma si tratta altresì un inconveniente dovuto all'operazione di foratura della piastra, allo scopo di ottenere il canale di giunzione comune indicato col numero 7. Tale foro 5 necessita quindi di essere chiuso per evitare il passaggio dell'aria attraverso di esso (ciò comprometterebbe le operazioni di aspirazione), come si può notare dall'offset lungo l'asse Y in figura 85. Si utilizza a questo scopo un grano per chiave a brugola avvitato nel foro 5 che viene filettato in precedenza. Infine, l'offset lungo l'asse X in figura 86 fornisce un'immagine più chiara del canale 10 lungo tutta la sua lunghezza.

Il collettore è invece un oggetto simile ad un tubo ed ha il compito di connettere la piastra con il braccio del robot. Contiene al suo interno il canale 10 tramite il quale l'aria aspirata attraverso le ventose arriva ad un sistema di tubi con il quale raggiunge la pompa a vuoto, montata normalmente nelle sezioni superiori dei macchinari. L'estremità inferiore del collettore è invece connessa alla piastra come descritto in precedenza, l'estremità superiore contiene una flangia con quattro fori (identici a quello indicato col numero 6) che servono per l'alloggiamento delle viti che costituiranno la giunzione meccanica tra il braccio del robot e la testina. Va fatto presente che questa giunzione, a differenza di quella tra piastra e collettore, va mantenuta inalterata anche nel successivo redesign per la stampa 3D, inquanto l'interfaccia con il robot non può essere modificata.

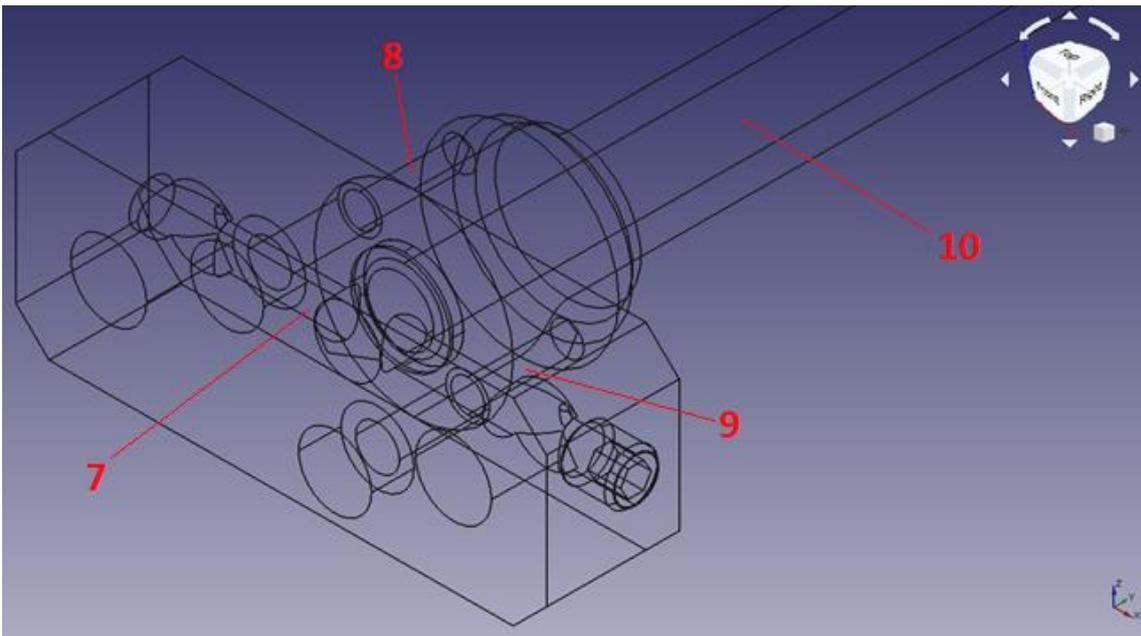


Figura 83: Modello CAD della testina, rappresentazione a reticolo

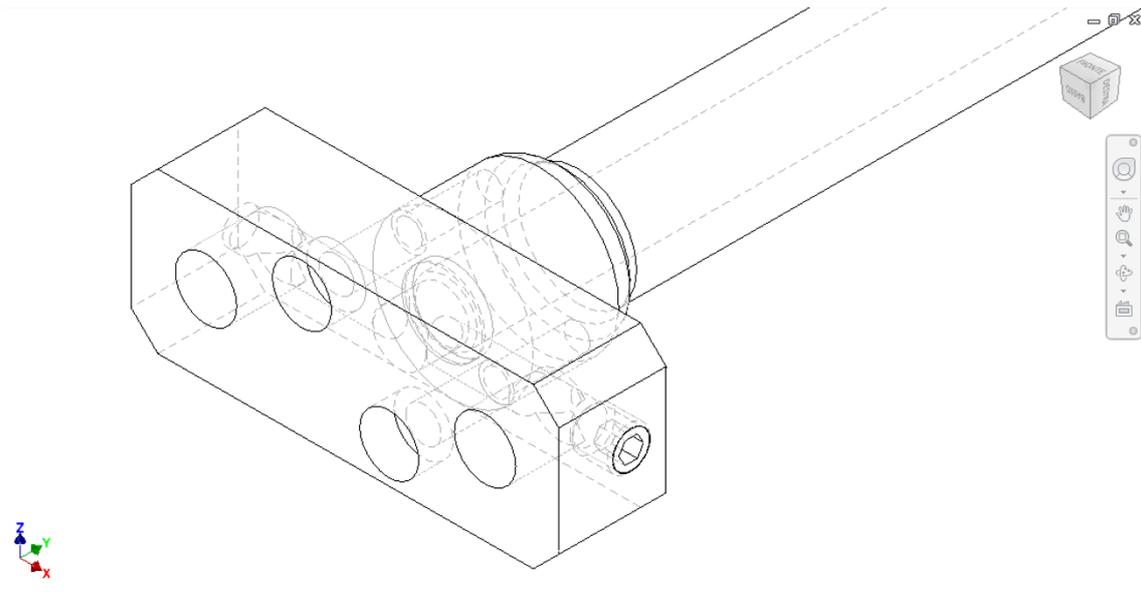


Figura 84: Modello CAD della testina, rappresentazione a spigoli nascosti

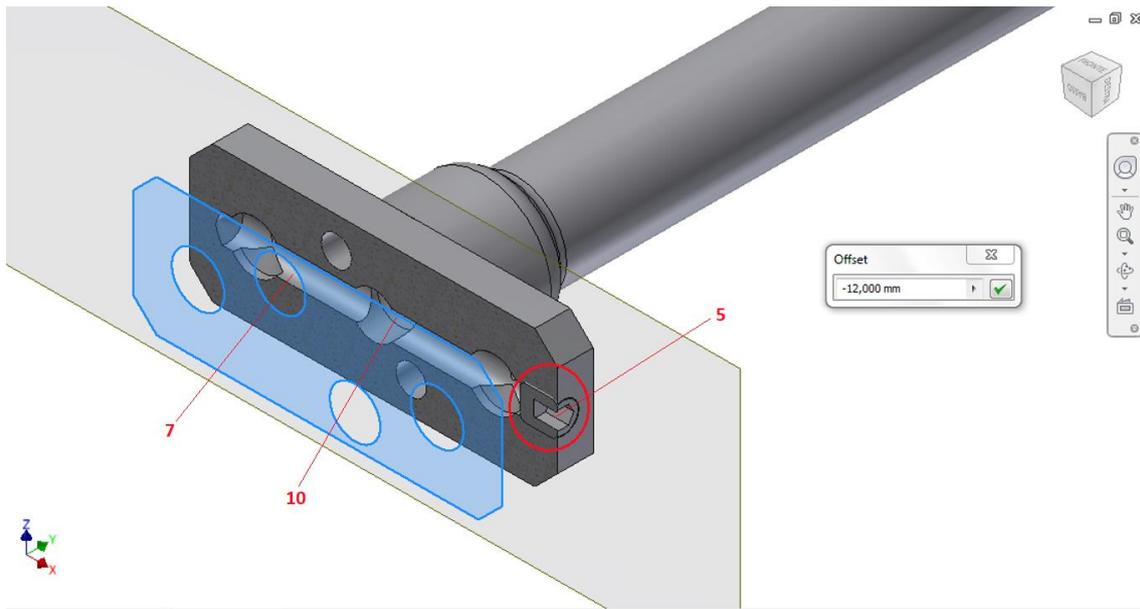


Figura 85: Modello CAD della testina, offset lungo l'asse Y

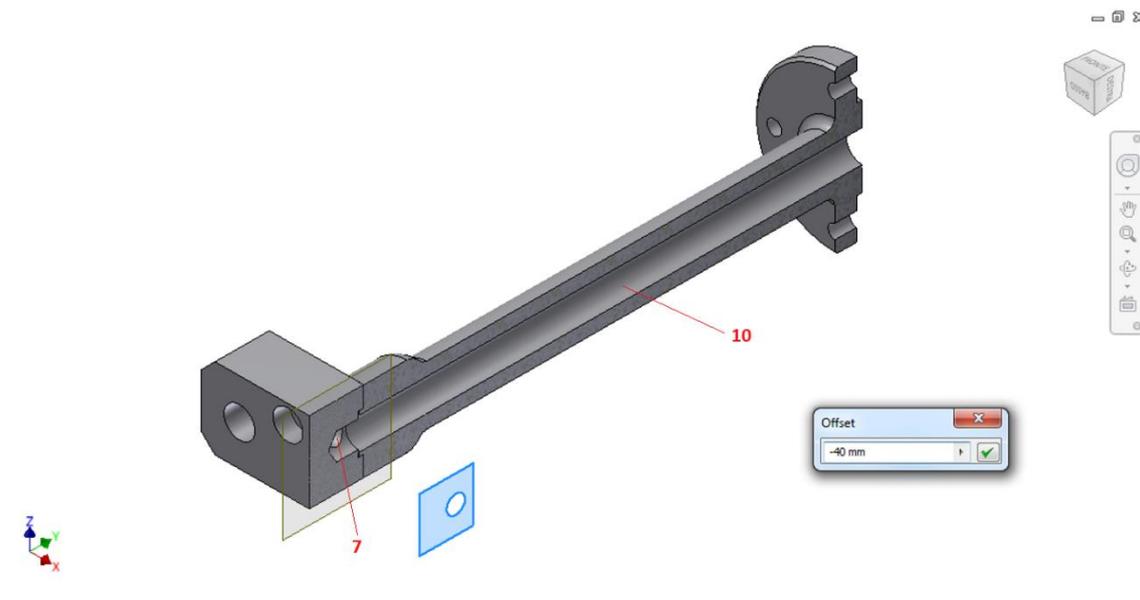


Figure 86: Modello CAD della testina, offset lungo l'asse X

7.2. Redesign e vantaggi ottenuti

Le libertà geometriche offerte dalla stampa 3D FDM hanno permesso un completo ed importante redesign della testina ad aspirazione. Come si può notare dal modello in figura 87, la giunzione presente tra collettore e piastra è stata eliminata ed i due componenti sono stati unificati in un corpo unico, stampato in una sola operazione. Non essendo vincolati alla necessità di usare semilavorati standard, La forma è stata modificata per essere maggiormente funzionale e con minore utilizzo di materiale. Al modello sono state aggiunte le nervature ed il corpo cilindrico tra i fori per le ventose, con lo scopo di rinforzare la struttura ma anche di facilitare il processo di stampa.

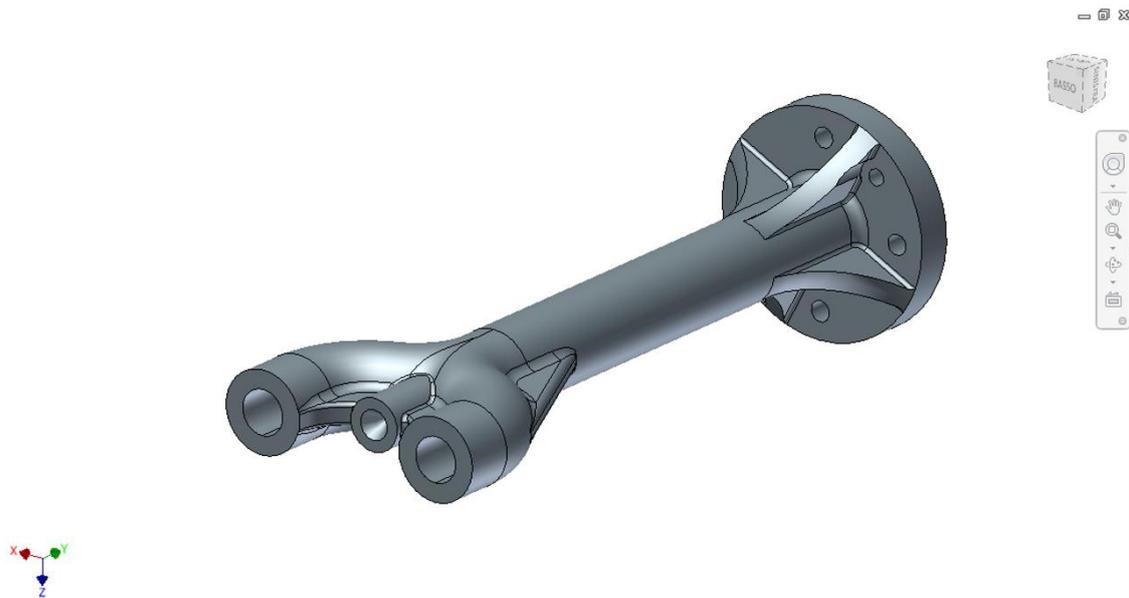


Figura 87: Modello CAD della nuova testina, modificata per sfruttare le potenzialità dell'AM

Come si può notare dagli offset lungo l'asse Y in figura 88, Anche i canali di passaggio dell'aria sono stati modificati. Non dovendo prevedere lo spazio di manovra della punta di un trapano è stato possibile produrre lo sdoppiamento del canale principale del collettore in due canali ricurvi che vanno a concludersi direttamente nei due fori di ingresso per le ventose. Notare anche come il foro 5, inconveniente della trapanatura necessaria a produrre il canale 7, sia stato eliminato, rendendo quindi non più necessaria la sua ostruzione con grano a brugola. La figura 89 fornisce in fine una visione d'insieme dell'interno della testina, rivisitata per la stampa 3D. i vantaggi ottenuti da questa rivisitazione sono meglio descritti nelle sezioni successive di questo capitolo.

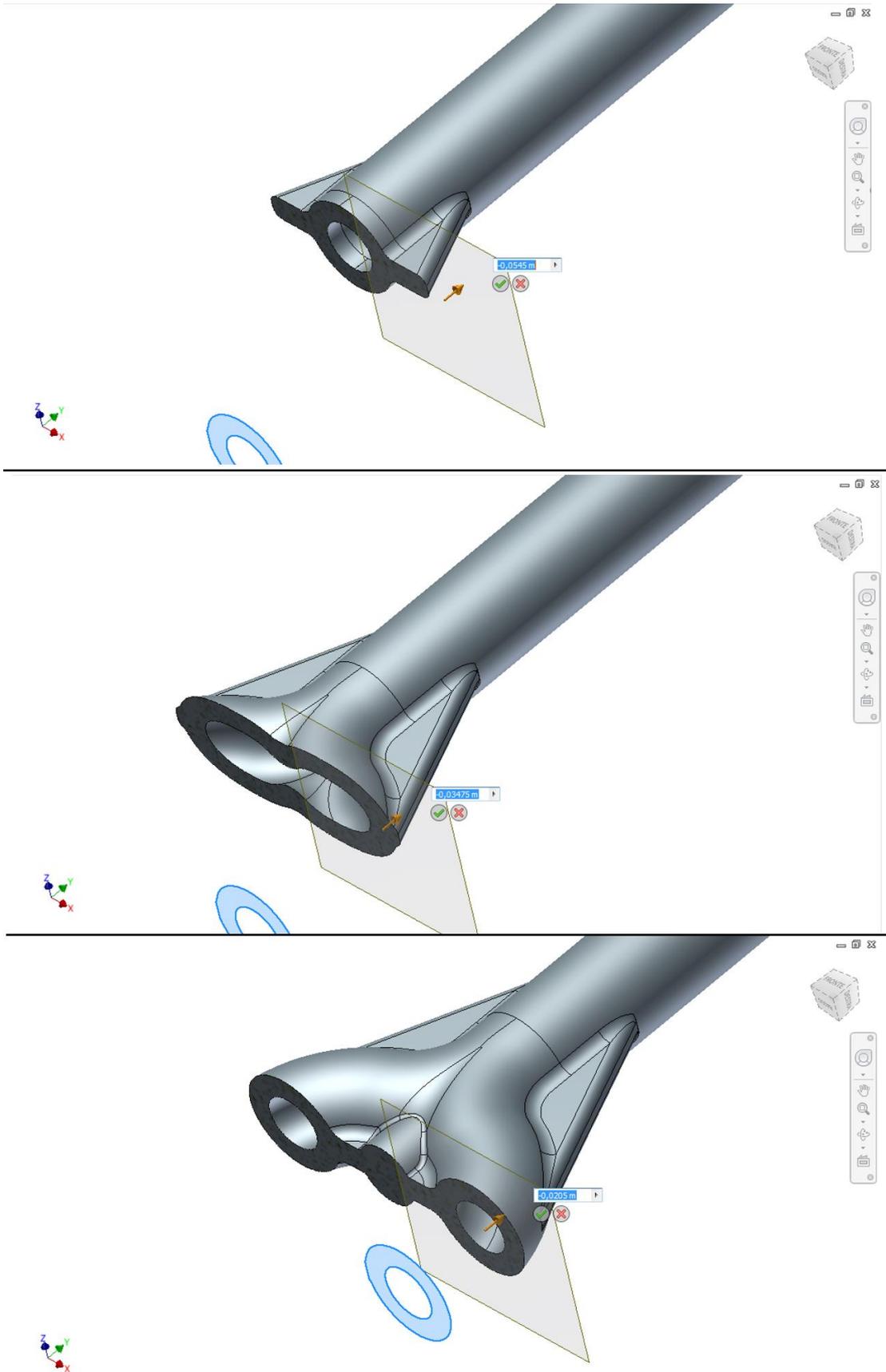


Figura 88: Offset in sequenza lungo l'asse Y del modello CAD della nuova testina

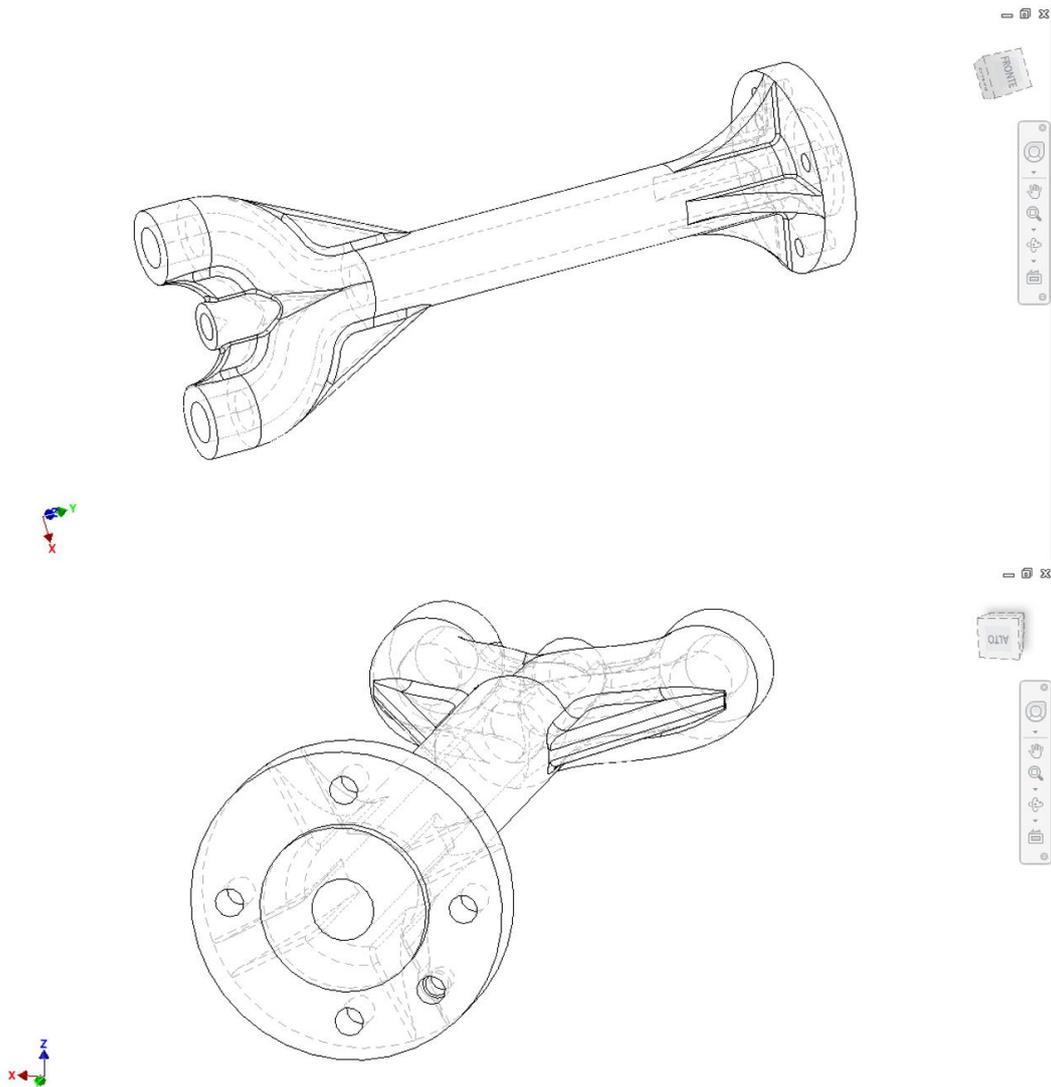


Figura 89: Visione a spigoli nascosti del modello CAD della testina rivisitata

7.2.1. Minore utilizzo di materiale:

Il primo evidente vantaggio dell'AM è il risparmio di materiale. La tecnica di produzione convenzionale necessita infatti di partire da prodotti semilavorati:

- Il collettore viene ricavato partendo da un tondino estruso. Partendo con un diametro di 60 mm (diametro massimo del collettore in corrispondenza della flangia) si ricava poi il profilo per tornitura e il canale per foratura. La lunghezza varia a seconda del modello, come si può notare dalla tabella in figura 81 tali valori vanno dai 115 mm ed i 235 mm. Sarà presa a titolo di esempio la lunghezza di 185 mm, pari a quella riportata nei modelli CAD (quotatura in figura 90). Il volume di tale oggetto (in cm^3) è di seguito calcolato:

$$\left(\frac{6,0}{2}\right)^2 \times \pi \times 18,5 = 523 \text{ cm}^3$$

Equazione 26: Calcolo del volume del tondino di partenza

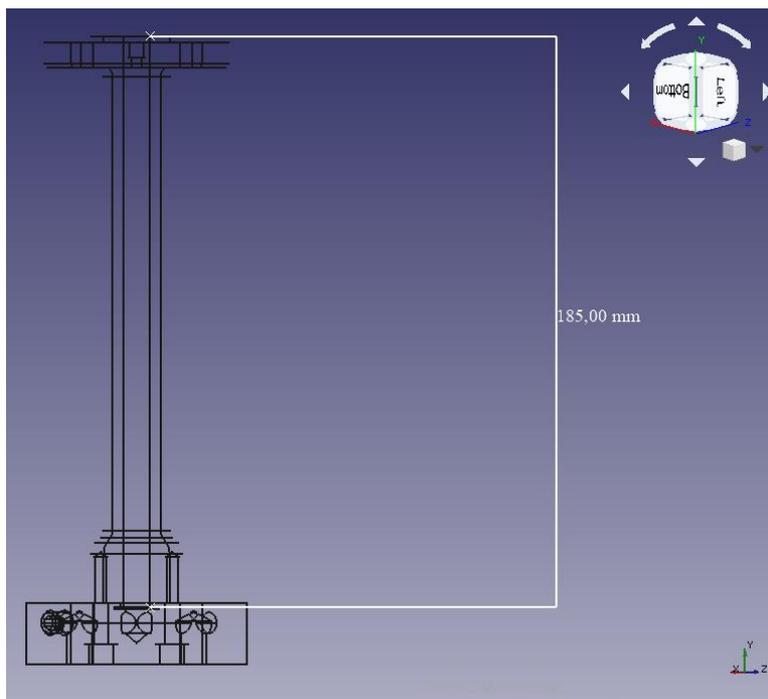


Figura 90: Modello CAD della testina, quotatura della lunghezza del collettore (misurata come lunghezza del foro concentrico passante)

- La piastra di supporto per le ventose viene ricavata partendo da un parallelepipedo con dimensioni 20 x 30 x 80 mm come riportato nel disegno tecnico (estratto con quote in figura 91). Il volume di tale oggetto (in cm^3) è di seguito calcolato:

$$2,0 \times 3,0 \times 8,0 = 48 \text{ cm}^3$$

Equazione 27: Calcolo del volume del parallelepipedo di partenza

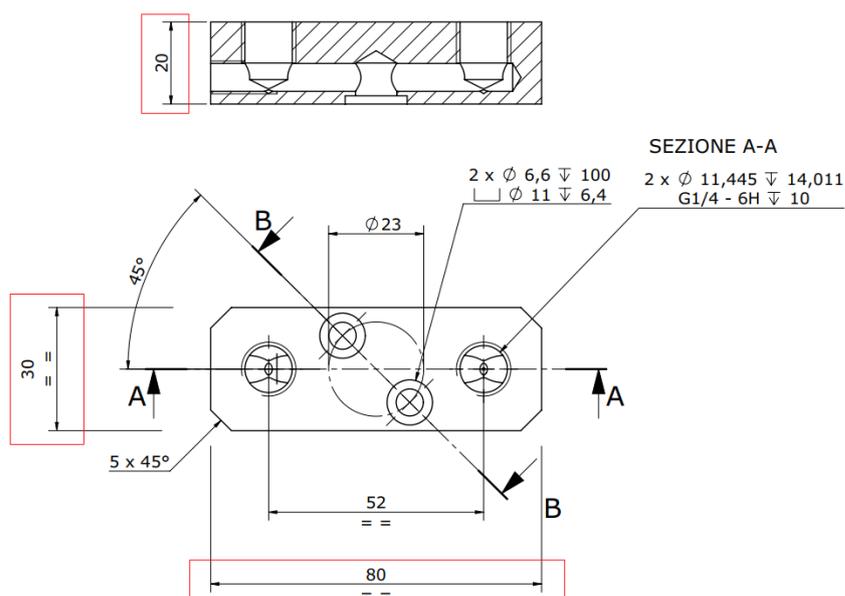


Figura 91: Estratto del disegno tecnico in figura () con quote evidenziate

Il volume totale di materiale utilizzato risulta quindi essere:

$$523 + 48 = 571 \text{ cm}^3$$

Equazione 28: Calcolo del volume totale dei semilavorati di partenza

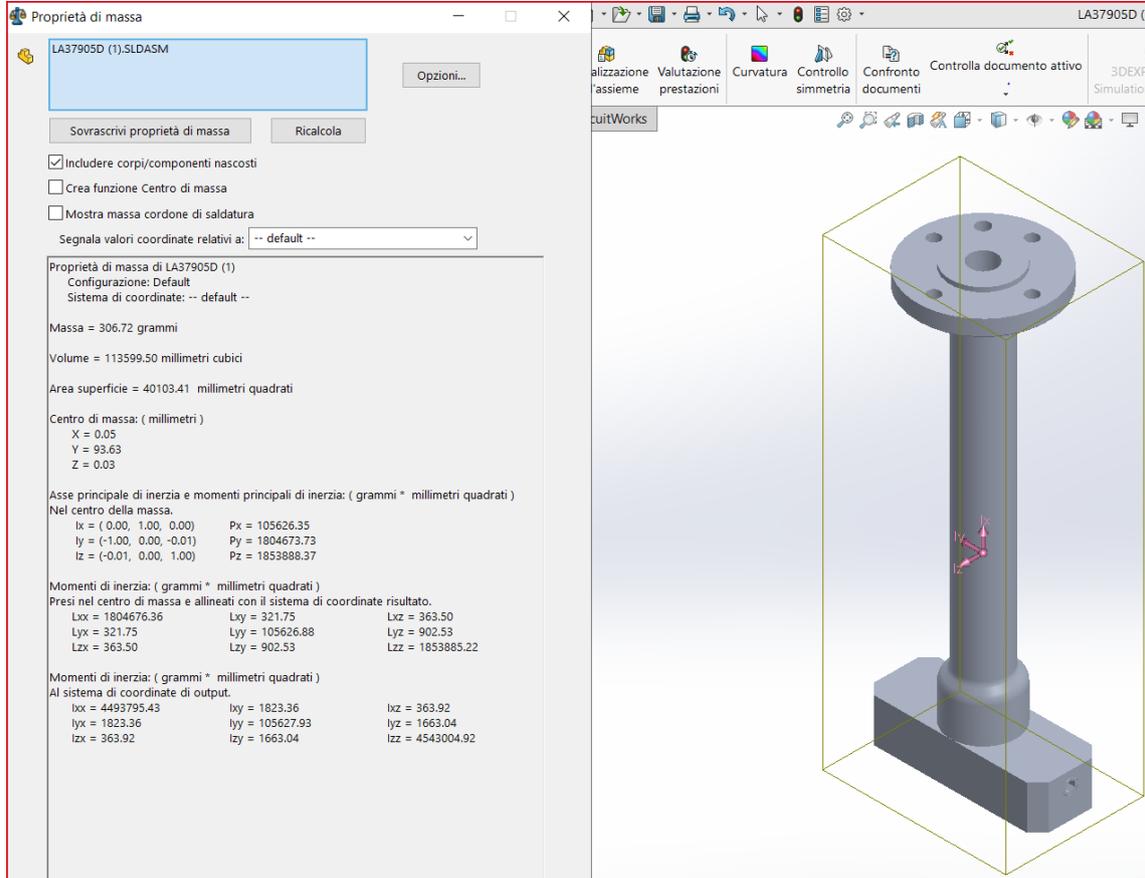


Figura 92: Volume, massa e momenti d'inerzia del modello della testina convenzionale

Per la determinazione del volume del prodotto finito è stata utilizzata una funzione del programma Solidworks versione 2017 (immagine in figura 92), ed ha fornito il valore di 113,6 cm³. La conseguente riduzione di volume subita rispetto ai semi lavorati di partenza risulta quindi essere:

$$\frac{571 - 113,6}{571} \times 100 = 80,1 \%$$

Equazione 29: Calcolo della riduzione di volume rispetto ai semilavorati di partenza

Tale percentuale è costituita dagli sfridi di lavorazione e si tratta quindi di materiale di scarto che dovrà essere riciclato. Ciò risulta naturalmente in una perdita anche a livello economico.

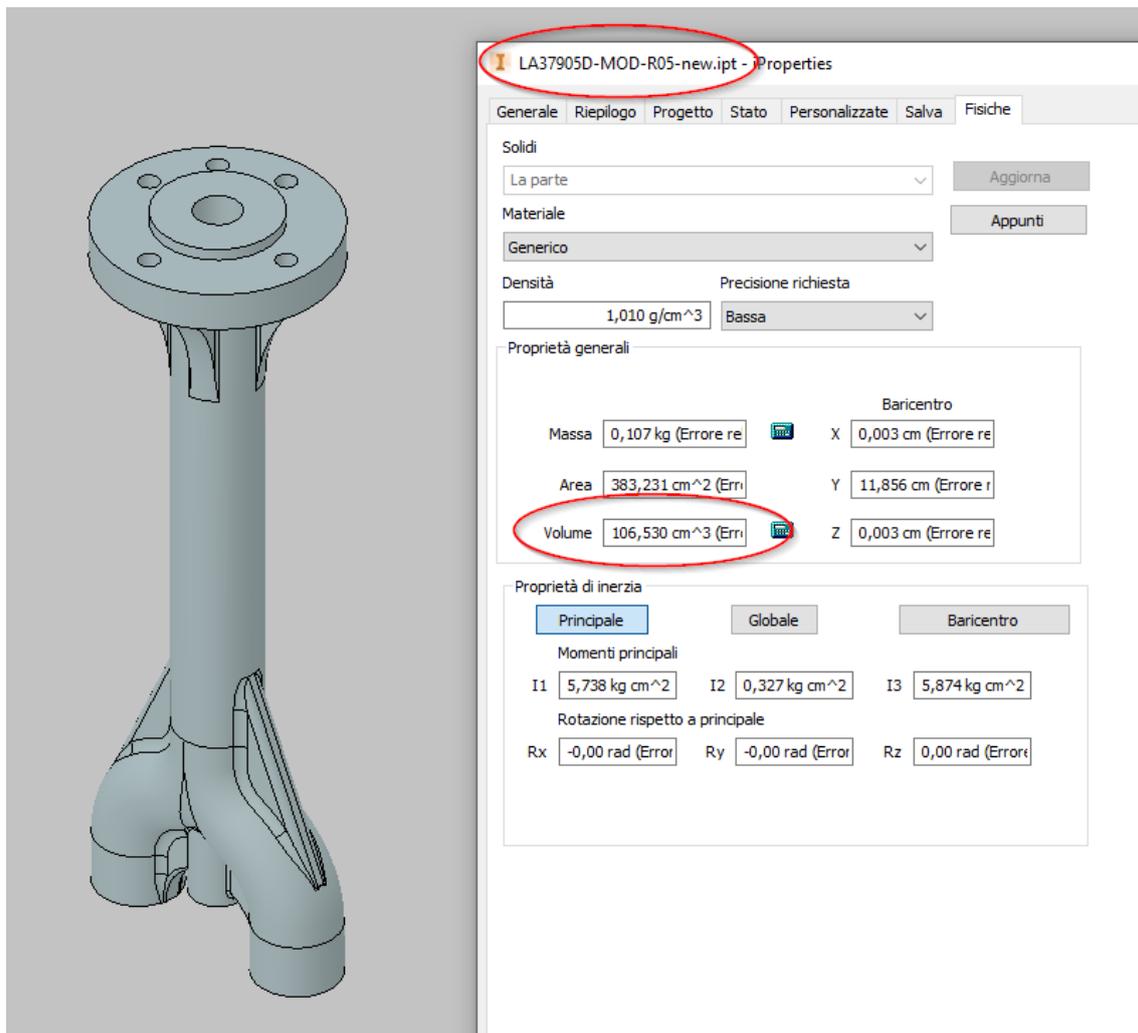


Figura 93: Volume, massa e momenti d'inerzia del modello della testina rivisitata

Per quanto riguarda invece la testina prodotta in stampa 3D FDM si parte da un filamento estruso e si apporta materiale solamente ove necessario. Utilizzando il modello CAD fornito dalla Live-tech tramite una funzione del programma Inventor 2019, è stato ricavato il volume del modello (immagine in figura 93) che risulta essere di 106,5 cm³. Inferiore al volume della testina convenzionale e naturalmente anche al volume dei suoi semilavorati di partenza. Ipotizzando di trascurare il materiale necessario a realizzare le strutture di supporto nella stampa 3D, il risparmio di materiale che ne consegue è il seguente:

$$\frac{571 - 106,5}{571} \times 100 = 81,4 \%$$

Equazione 30: Calcolo del risparmio in volume di materiale con l'utilizzo della stampa 3D

7.2.2. Minori consumi energetici

Questi sistemi di afferraggio una volta in opera verranno continuamente sottoposti a movimenti di traslazione, sollevamento e rotazione, comportando un consumo energetico per gli attuatori del robot. Tale consumo di energia costituisce un onere a carico dell'utilizzatore del macchinario ed è maggiore all'aumentare dei parametri fisici della testina, ovvero la sua massa e momenti di inerzia. Per la testina attualmente prodotta con metodi convenzionali la massa risultante del pezzo completo (escluse le viti e le ventose) risulta essere 307g come riportato in figura 92, mentre il momento d'inerzia per la rotazione attorno all'asse del collettore e calcolato nel centro di massa della suddetta testina è stato determinato tramite una funzione del programma Solidworks versione 2017 e risulta essere uguale a $1,056 \times 10^5 \text{ g mm}^2$. Per la testina prodotta in FDM è stata usata sul modello CAD una funzione del programma Inventor 2019 per ricavare i medesimi parametri.

Nel caso precedente la testina era realizzata in alluminio (densità $2,71 \text{ g/cm}^3$), mentre per quella prodotta in stampa 3D è stata usata la PA12 (densità $1,01 \text{ g/cm}^3$). Di conseguenza i parametri di massa e momento di inerzia ne risultano notevolmente ridotti anche proprio a causa della riduzione di densità. La massa riportata (trascurando la presenza di porosità dovuta al processo di FDM) è di 107g, mentre il momento d'inerzia attorno all'asse del collettore ha valore $3,270 \times 10^4 \text{ g mm}^2$. Le relative riduzioni ottenute sono le seguenti:

$$\text{riduzione della massa} = \frac{307 - 107}{307} \times 100 = 65,1 \%$$

$$\text{riduzione del momento d'inerzia} = \frac{(1,056 - 0,327) \cdot 10^4}{1,056 \cdot 10^4} \times 100 = 69,0 \%$$

Equazione 31: Calcolo della riduzione di massa e momento d'inerzia con l'utilizzo della stampa 3D

Tali riduzioni si tradurranno in un minore consumo di energia per sollevare, spostare o ruotare la testina, il che implicherà un risparmio economico per il cliente.

7.2.3. Assenza di una giunzione

La giunzione meccanica necessita di un'ulteriore lavorazione di foratura e filettatura, comportando quindi un aumento di tempi e costi di produzione del componente, nonché un aumento di tempi e costi in fase di montaggio per la necessità di assemblare la testina. In oltre la giunzione può risultare in un elemento di debolezza se questa comporta un punto di minore resistenza meccanica, ciò è dovuto alla presenza di ulteriori fori e insenature (come quelle prodotte dalla filettatura) che possono essere punti di origine per la formazione di cricche di fatica. La testina prodotta mediante la stampa 3D FDM invece non necessita di alcuna giunzione tra la piastra di supporto ed il collettore, poiché le due parti costituiscono in questo caso un unico pezzo direttamente realizzato.

7.3. Conclusioni sul caso studio N° 1

La testina attualmente realizzata in stampa 3D è tuttavia ancora un prototipo. È stata montata su di un macchinario in prova all'interno dell'azienda stessa ed è attualmente in fase di sperimentazione, fino ad ora non si sono verificati problemi legati alle proprietà meccaniche ma gli studi sono ancora in corso. Il costo di fabbricazione non è ancora stato quantificato ma si presume che nonostante i risparmi di materiale, di lavorazione e spedizione, non si produca un vantaggio significativo, a causa del costo elevato dei filamenti per FDM rispetto ai semilavorati. Il vero vantaggio si trova nel risparmio energetico a lungo termine sulla movimentazione della testina. Questi risparmi potrebbero essere ulteriormente incrementati con una maggiore ottimizzazione del design. Si presume infatti di poter ridurre ancora la quantità di materiale senza che la resistenza meccanica del pezzo diventi insufficiente, magari fabbricando le pareti dei canali non totalmente piene ma con strategie di riempimento a bassa densità. Si sta inoltre pensando di sostituire il materiale PA12 con il PET-G, ovvero un PET con aggiunta di glicole che ne aumenta la resistenza agli urti e l'accuratezza dimensionale. Questo materiale, pur avendo densità maggiore della PA12 ($1,27 \text{ g/cm}^3$) e certificato per il contatto alimentare ed è anche più economico.

8. Caso studio N° 2: Strutture polimeriche AM per la raccolta della luce solare

Questo caso studio è tratto da un articolo riguardante l'impiego della stampa 3D SLA per fabbricare microreattori fotosensibili per la sintesi fotochimica. L'energia solare è la risorsa di energia rinnovabile più grande che si ha a disposizione, nell'arco di 1 ora fornisce al nostro pianeta più energia rispetto a quanta ne consumano le persone di tutto il mondo in un anno intero. Oltre all'enorme interesse che questo suscita per la produzione di energia elettrica, l'uso della luce solare è di grande interesse anche nella sintesi chimica per la produzione di numerose sostanze utili. Negli ultimi anni è stato dimostrato che i polimeri porosi coniugati (CMP) sono i materiali più adatti per applicazioni di raccolta della luce (e quindi della sua energia) per la sintesi fotochimica. Quella trattata in particolare in questo caso studio è la fotogenerazione di ossigeno singoletto (1O_2) [44]. L'ossigeno singoletto è un particolare stato eccitato dell'ossigeno molecolare, ben diverso dalla comune molecola di ossigeno fondamentale (stato tripletto). Si tratta infatti di una specie chimica molto più reattiva, è coinvolta nei processi di degradazione dei materiali esposti alla luce solare ma può trovare applicazioni come disinfettante in particolare ambienti oppure nel trattamento di tumori e altri processi iperproliferativi [29].

I microreattori a flusso continuo realizzati in CMP superano i problemi associati alla fotochimica in batch (come la riduzione della concentrazione di materiale fotoattivo) essendo composti da polimeri i quali sono essi stessi fotoattivi ed in grado di condurre l'energia (elettrica) grazie alla loro struttura a doppi legami coniugati lungo tutte le catene (esempi di polimeri coniugati in figura 94). Tuttavia, i microreattori sono generalmente fabbricati utilizzando tecniche di microfabbricazione tradizionali, tra le quali la litografia morbida, lo stampaggio a iniezione, l'incisione (per vetro e silicio) o la goffratura a caldo. Queste tecniche sono limitate dalla gamma di funzioni che possono essere prodotte, inoltre richiedono tempo, manodopera e numerose fasi di lavorazione [44].

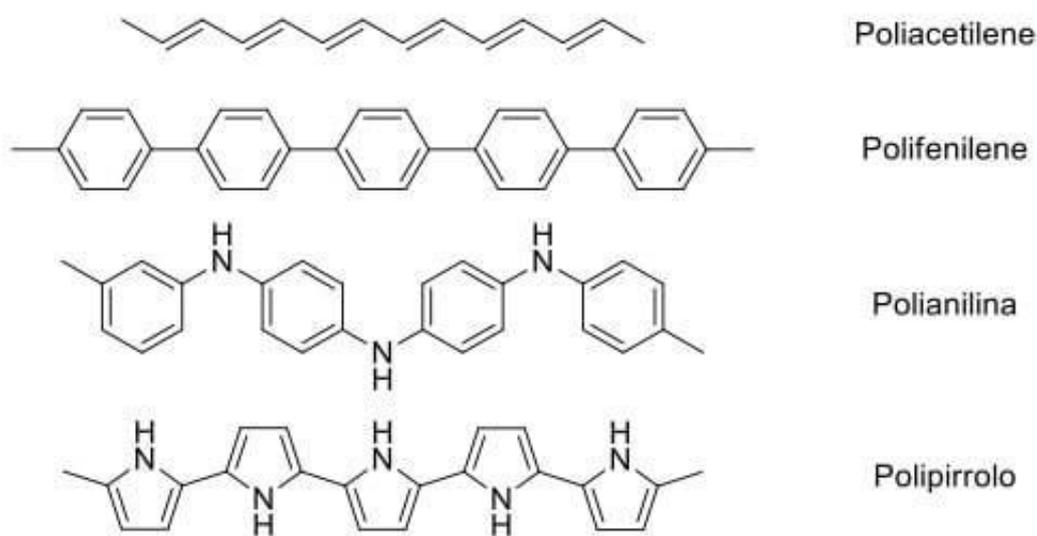


Figura 94: Esempi di polimeri coniugati [45]

Negli ultimi anni la produzione additiva si è presentata come una valida alternativa per la fabbricazione di questi dispositivi microfluidici. Tra le diverse tecnologie di stampa 3D a disposizione, la stereolitografia (SLA) si è dimostrata la più promettente nella microfluidica grazie alla sua libertà di progettazione quasi completa ed all'elevata precisione anche sulla microscala. Tuttavia, i materiali SLA disponibili in commercio sono limitati. Inoltre, come discusso in precedenza, l'uso di assorbitori di luce può compromettere il processo di stampa. Se però questi materiali vengono adattati alla sorgente luminosa della stampante SLA possono invece comportare miglioramenti nella risoluzione e consentire la miniaturizzazione del canale di flusso del dispositivo microfluidico in fabbricazione. È stato dimostrato che l'introduzione su misura di monomeri precursori di CMP nella formulazione della resina, adattati alla fonte della stampante, migliora la risoluzione nel prodotto finale e aggiunge anche la funzionalità fotocatalitica desiderata [44]. La realizzazione di tali strutture in questa maniera sarà oggetto di descrizione nelle sezioni successive di questo capitolo.

8.1. Materiali utilizzati e metodo di fabbricazione

Preparazione della resina: Si utilizza come monomero fotoattivo il 4,7-distirene-2,1,3-benzotriazolo (St BTZ). 166 mg di St-BTZ vengono dapprima sciolti in 30 ml di cloroformio (CH_3Cl) in un bagno ad ultrasuoni per 5 minuti. L'unità St-BTZ fotoattiva viene quindi incorporata in una soluzione di 30 ml di CH_3Cl e 33,15 g di una resina SLA commerciale (Clear FLGPCL02, fornita dalla Formlabs Inc.) composta da una miscela di oligomeri a base di metil metacrilato (MMA), monomeri e un fotoiniziatore. Il tutto viene sottoposto a ultrasuoni per 2 ore. Dopo di che, la miscela risultante viene quindi agitata sotto riscaldamento a $95\text{ }^\circ\text{C}$ per 18 ore in modo da rimuovere il solvente CH_3Cl e ottenere la miscela di resina St-BTZ (0,5% in peso) / MMA pronta per la stampa [44].

Fabbricazione additiva del microreattore: Per la stampa 3D viene impiegata una stampante SLA (Form 1+, Formlabs Inc.) per testare la resina con St-BTZ allo 0,5% in peso precedentemente preparata. Il macchinario dispone di un laser viola da 405 nm per avviare la polimerizzazione a radicali liberi. Si utilizza uno spessore dello strato di $25\text{ }\mu\text{m}$ per la fabbricazione dei prototipi. Per ottenere le proprietà ottiche desiderate (note come "curva di lavoro") nella resina con St-BTZ è stato modificato il funzionamento della stampante 3D Form 1+, eliminandone il movimento di inclinazione del serbatoio della resina e della piattaforma di costruzione. Il modello del prototipo è stato fornito tramite un file CAD progettato nel software CAD Creo Parametric 3.0 (PTC) e costituisce in un film con 25 pannelli di spessore compreso tra 50 e $1250\text{ }\mu\text{m}$, (ogni pannello riceve quindi diversi valori di esposizione energetica). Una volta stampato il film, la resina non polimerizzata viene rimossa e lo spessore di ciascun pannello viene misurato con un micrometro. L'oggetto stampato in 3D viene quindi osservato con la microscopia elettronica a scansione di emissione a fascio ionico focalizzato (FIB) [44].

8.2. Confronto tra processo di reazione fotocatalitica in batch o in flusso attraverso il prototipo AM

Per gli esperimenti di fotogenerazione di $^1\text{O}_2$ in batch, un campione di polimero St-BTZ allo 0,5% stampato in 3D viene ridotto in polvere fine e disperso in un solvente acquoso. l'ossigeno viene gorgogliato nella dispersione acquosa di St-BTZ (0,5% in peso) / PMMA (1 mg/mL) contenente 1,5 mmol di acido 2-furoico, alla velocità di 15 mL/min, mentre irradiato con luce blu a 420 nm prodotta da un modulo LED a potenza luminosa di 28 W e intensità luminosa di $3,5 \text{ W/cm}^2$, posto ad una distanza di 7 cm. La soluzione di reazione viene miscelata con una barra di agitazione magnetica per tutta la durata della reazione. L'esito di tale reazione di conversione è stato valutato rimuovendo aliquote dalla miscela in diversi momenti e registrandone gli spettri NMR ^1H , previa filtrazione della polvere polimerica attraverso un filtro a siringa [44].

Per la reazione fotocatalitica in flusso, impiegando direttamente il prototipo stampato in 3D, viene invece pompata una soluzione contenente acqua (5 ml) e acido 2-furoico (11,2 mg, 0,1 mmol) attraverso il prototipo di reattore in St-BTZ 0,5% in peso / PMMA, avente diametro del canale interno di 1 mm, spessore della parete di $500 \mu\text{m}$ e volume totale di 0,1 ml (modello e fotografia in figura 95). La portata utilizzata è di 0,1 ml/min, utilizzando la pompa peristaltica di un reattore a flusso commerciale (easy-Photochem, Vapourtec Ltd.). Allo stesso tempo viene pompato l'ossigeno attraverso una seconda pompa alla stessa velocità di flusso, il quale si mescola con la soluzione attraverso una giunzione a T prima di entrare nel reattore. La pressione di esercizio viene mantenuta a 1,3 bar durante tutto il processo per garantire un flusso costante sia della soluzione che dell'ossigeno. Il reattore viene nel mentre illuminato da un modulo LED identico a quello utilizzato nel caso precedente e con le medesime modalità, mentre la soluzione di reazione viene fatta ciclare per 5 ore. La conversione della reazione viene quindi valutata registrando spettri ^1H NMR. La caratterizzazione avviene su uno spettrometro Bruker AVIII 300, ad una frequenza di 300,1 MHz e temperatura ambiente, in ossido di deuterio (D_2O). Vengono analizzati anche gli spettri di assorbimento UV / Vis, misurati su di uno spettrometro Perkin Elmer Lambda 950 [44].

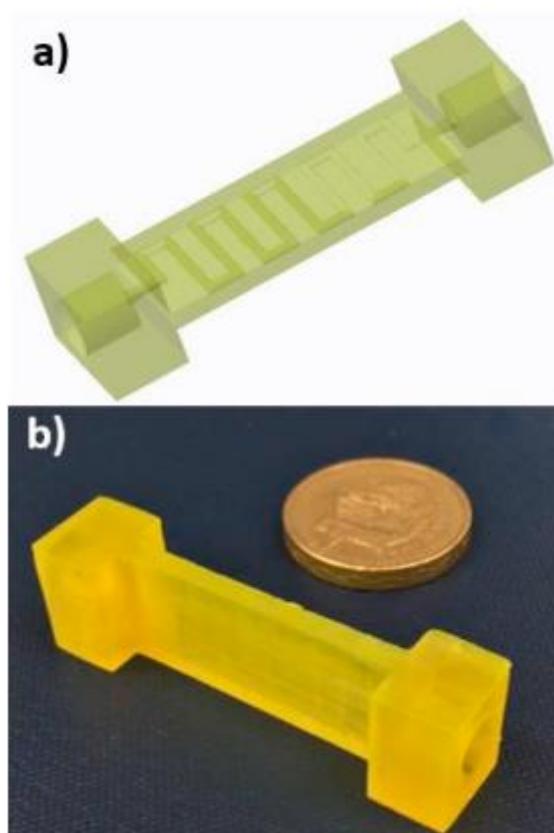


Figura 95: a) immagine CAD del prototipo di fotoreattore da 0,1 ml; b) fotografia reale del prototipo in St-BTZ allo 0,5% in peso / PMMA stampato in 3D

8.3. Discussione dei risultati

La scelta della concentrazione di St-BTZ allo 0,5% in peso è dovuta alla sua limitata solubilità in una resina a base di MMA commerciale. Prima di effettuare le stampe vere e proprie è stata costruita la curva di lavoro. Il modello della curva di lavoro descrive lo spessore del polimero che si forma a seguito dell'assorbimento della luce ed è stato utilizzato per ottenere le proprietà ottiche della resina [44]. Questo modello è già stato accennato in precedenza nel capitolo dedicato alle materie prime per i processi VP e può essere espresso dalla medesima legge di Beer-Lambert modificata riportata nell'equazione 13 e qui ripetuta per comodità:

$$C_d = D_p \ln\left(\frac{E}{E_c}\right)$$

Equazione 32: formula di Beer-Lambert modificata per ottenere la profondità di polimerizzazione [44]

- C_d = profondità di polimerizzazione risultante
- E = energia di esposizione
- D_p = profondità di penetrazione, descrive la penetrazione della luce nella resina per tutti i suoi componenti
- E_c = energia critica necessaria alla resina per polimerizzare

Le costanti D_p e E_c determinano le proprietà ottiche della resina. Le curve di lavoro per la resina utilizzata, con e senza lo 0,5% in peso di St BTZ, sono mostrate nel grafico in figura 96a, dai cui si può osservare come l'aggiunta dello 0,5% in peso di St-BTZ influisca in modo significativo sulle proprietà ottiche della resina. La C_d viene appunto ridotta da 318 μm a 57 μm , mentre l' E_c passa da 37,5 mJ/cm^2 a 693 mJ/cm^2 . Ciò può essere spiegato dal fatto che una parte significativa dell'energia fornita viene assorbita dai monomeri St-BTZ presenti nella resina. Poiché il laser della stampante 3D Form 1+ emette a 405 nm e lo St-BTZ presenta perlappunto un ampio picco di assorbimento nell'intervallo 350-450 nm, con un'assorbanza massima a 400 nm (grafico in figura 96b) [44].

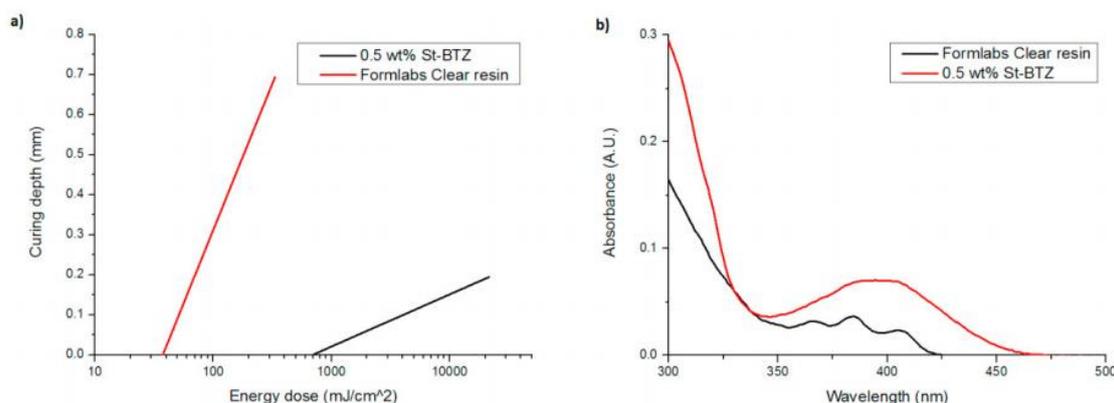


Figura 96: a) Curva di lavoro che mostra la profondità di penetrazione della resina Formlabs Clear con e senza St-BTZ in funzione dell'energia irradiata su di essa, b) spettri di assorbimento UV / vis della resina allo stato liquido con e senza St-BTZ [44]

Dopo aver ottenuto le proprietà ottiche della resina con e senza St-BTZ, sono stati stabiliti i parametri di stampa SLA ottimali relativi all'E, come potenza e velocità del laser, spaziatura delle linee di scansione, numero di passaggi, ecc. Questi sono stati usati per fabbricare con successo le strutture polimeriche dei microreattori. Questi sono stati poi analizzati al SEM che ha mostrato la natura della fabbricazione SLA strato per strato della struttura stampata in 3D, come illustrato nella figura 97b. Da tali analisi è emerso che i primi strati mostrano uno spessore maggiore rispetto ai successivi, a causa della maggiore dose di energia fornita per migliorare l'adesione con la piattaforma. Durante le analisi dello spettro di assorbimento UV-vis del campione St-BTZ-co-PMMA stampato è stato registrato un picco di assorbimento nella regione della luce visibile, con assorbanza massima a ~ 430 nm, come mostrato nei grafici degli spettri di assorbimento in figura 97a [44].

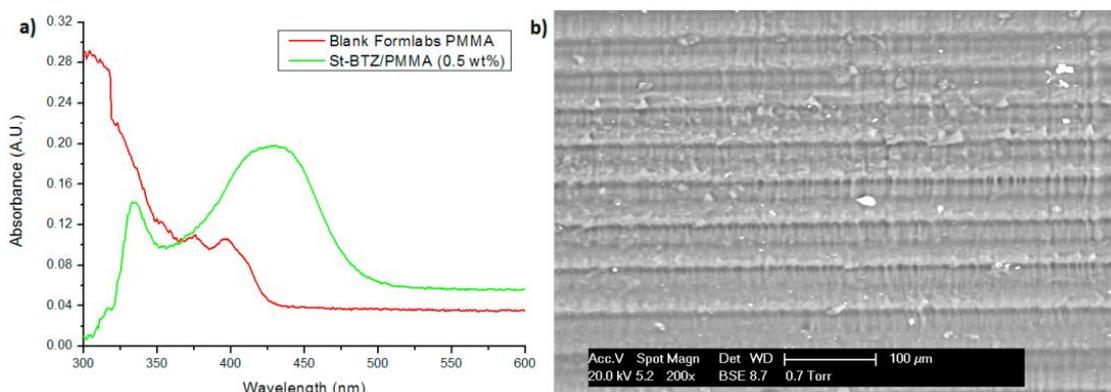


Figura 97: a) spettri di assorbimento UV-vis delle strutture stampate in 3D con e senza St-BTZ; b) Immagine SEM di uno dei campioni [44]

Per quanto riguarda la reazione fotocatalitica in batch, la generazione eterogenea di $^1\text{O}_2$ in un ambiente acquoso è stata confermata dalla conversione dell'acido 2-furoico in 5-idrossi-2 (5H) -furanone, come illustrato in figura 98a. tale conversione è stata calcolata dal rapporto dei picchi di assorbimento relativi ad entrambi i composti e forniti dalla spettroscopia NMR ^1H che ha seguito l'entità della reazione. La cinetica delle reazioni tra $^1\text{O}_2$ e l'acido 2-furoico può essere semplificata dal modello pseudo-primo ordine: [44]

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt}$$

Equazione 33: Modello pseudo-primo ordine per descrivere la cinetica di conversione [1]

- C = concentrazione del substrato (mg/L)
- t = tempo di reazione (h)
- k = costante di velocità del modello pseudo-primo ordine (h^{-1})
- C_0 = concentrazione iniziale del substrato

La cinetica della conversione dell'acido 2-furoico è stata adattata a tale modello mediante una regressione non lineare dei dati di concentrazione rispetto al tempo, come mostrato nel grafico in figura 98b. Dal modello pseudo-primo ordine, la costante di velocità è stata stimata essere $0,0103 \text{ h}^{-1}$ [44].

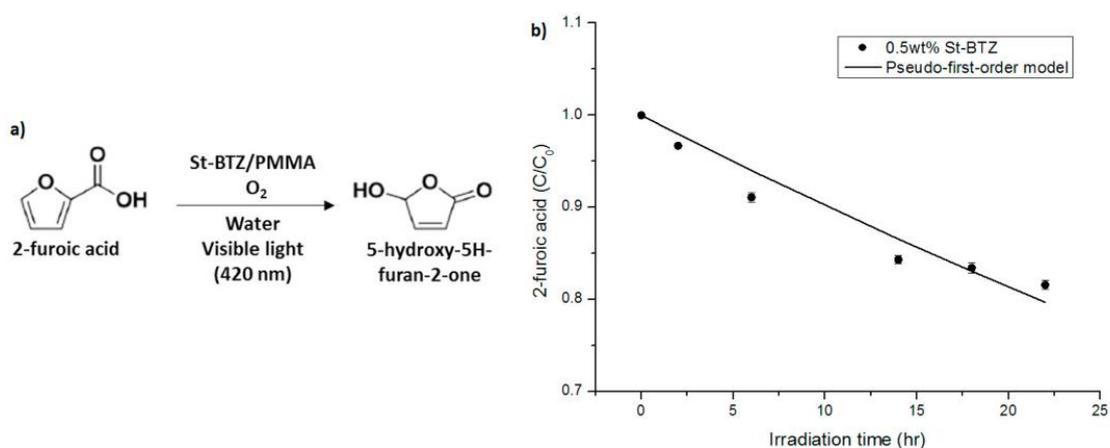


Figura 98: a) Illustrazione schematica della conversione dell'acido 2-furoico in 5 idrossi-2 (5H) -furanone tramite la fotosensibilizzazione dell' $^1\text{O}_2$ sotto irraggiamento a 420 nm, b) diagramma della conversione, previsione del modello pseudo-primo ordine e dati sperimentali [44]

Sono stati eseguiti due esperimenti di controllo utilizzando in un primo luogo un campione di PMMA bianco, privo di St-BTZ, con illuminazione a 420 nm. Il secondo esperimento di controllo è stato invece eseguito in condizioni di oscurità in presenza di St-BTZ. Nessuna conversione, e quindi nessuna produzione di $^1\text{O}_2$, è stata osservata dopo 22 ore di esperimento. Nel caso del campione contenente lo 0,5% di St-BTZ è stata invece osservata una conversione del $\sim 18\%$ dell'acido 2-furoico in 5-idrossi-2 (5H) -furanone (come unico prodotto) dopo 22 ore di irradiazione a 420 nm.

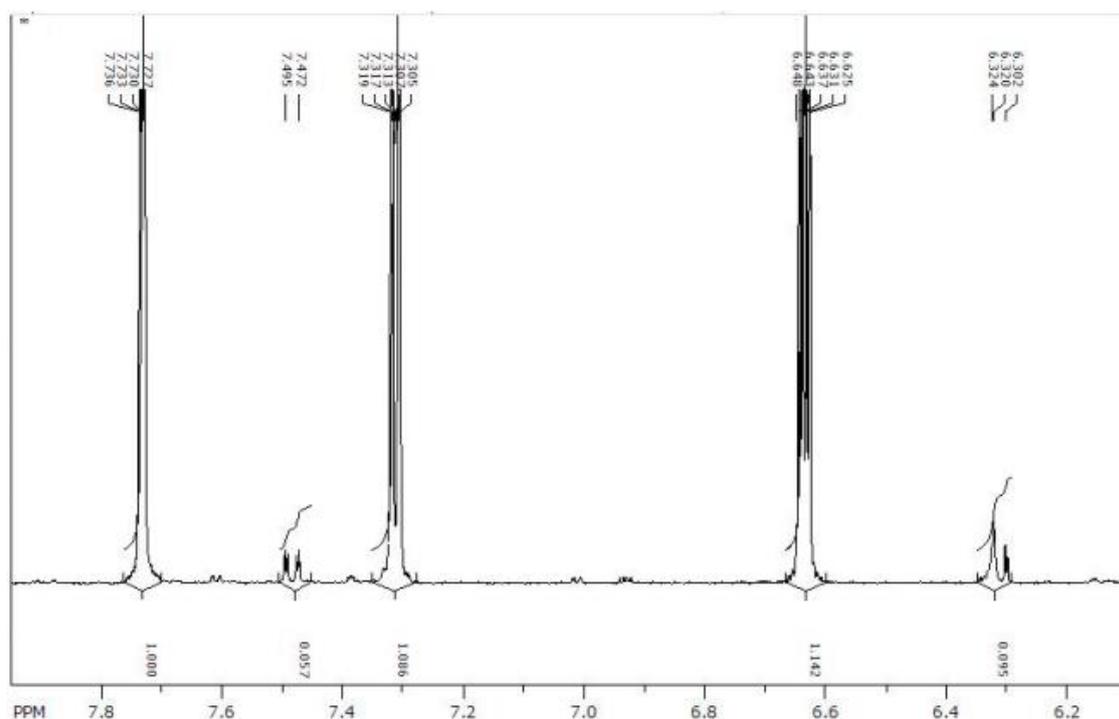


Figura 99: Spettri $^1\text{H-NMR}$ della miscela di acido 2-furoico irradiato a 420 nm e della sua conversione in 5-idrossi-2 (5H) -furanone con un ciclo di 5 ore, picchi a 7,73, 7,31, 6,63 ppm attribuiti ad acido 2-furoico e a 7,48, 6,32 ppm attribuito al 5-idrossi-2 (5H) -furanone.[44]

Per la reazione fotocatalitica in flusso con l'impiego diretto del microreattore stampato in 3D la conversione dell'acido 2-furoico è stata nuovamente valutata registrando gli spettri ^1H NMR. Dopo 5 ore di ciclo della miscela di reazione tali spettri hanno mostrato una conversione del 5,7% circa (grafico in figura 99). La bassa conversione e la lenta velocità di reazione possono essere spiegate dal fatto che la durata dell' $^1\text{O}_2$ è molto breve in acqua, rispetto ai solventi organici. La scelta dell'acqua come solvente per questo studio è dovuta alla sua natura ecologica ed al fatto che il PMMA è incompatibile con la maggior parte dei solventi organici. Gli studi futuri in questo settore dovranno quindi concentrarsi sullo sviluppo di resine SLA resistenti ai solventi organici per la fabbricazione di questi reattori [44].

8.4. Conclusioni sul caso studio N° 2

Questo studio ha messo in risalto come lo sviluppo di resine fotoattive su misura possa consentire l'applicazione di SLA nella fabbricazione di fotoreattori a flusso continuo, incorporando un'unità fotoattiva direttamente nella matrice polimerica. Nonché un'ulteriore conferma della generale versatilità di questa tecnologia e delle relative resine per applicazioni particolari. L' St-BTZ è stato infatti incorporato con successo in una resina SLA disponibile in commercio. I risultati indicano che anche con una piccola concentrazione di St-BTZ (in questo caso appena lo 0,5% in peso), il reattore fabbricato in SLA su piccola scala (0,1 ml) mostra un'attività interessante nella fotosensibilizzazione della sintesi di ossigeno singoletto sotto irradiazione della luce visibile (420 nm). Il lavoro futuro, oltre a sviluppare resine adatte all'impiego di solventi organici, comporterà la progettazione e fabbricazione di fotoreattori di volume maggiore e magari con caratteristiche di flusso più complesse.

9. Conclusioni

Nei capitoli precedenti sono state discusse le tre principali classi di stampanti 3D, si è potuto notare come nonostante abbiano senz'altro delle similitudini tra loro, come la libertà geometrica che è una potenzialità chiave di queste tecniche, esse sono anche profondamente diverse l'una con l'altra e necessitano quindi di propri studi ed approcci differenziati:

- Per le tecniche che prevedono l'estrusione di un filamento fuso come la FDM è necessario parecchio studio per riuscire a modellizzare il processo di deposizione dei filamenti e loro interazioni, di modo da prevedere le proprietà della parte finale, e meglio sviluppare nuovi approcci alla tecnica come le macchine alimentate a pellet o quelle per produzione di compositi con fibre continue.
- Per le tecniche basate sulla fotopolimerizzazione di un liquido va invece meglio compresa e studiata la polimerizzazione, la fase più critica e che richiede modelli potenti affidabili e soprattutto facili da utilizzare. Si potrebbero inoltre meglio esplorare i processi ibridi come Polyjet.
- Anche per le tecniche a sinterizzazione di polvere serve maggiore ricerca nella modellizzazione, per tutto il processo di sinterizzazione e passaggio da uno stato granulare ad uno continuo. Va inoltre meglio studiata la relazione tra la densità apparente e le proprietà meccaniche, per meglio comprendere il processo in sé.

Sono invece obiettivi comuni l'ottimizzazione dei parametri di processo (di pari passo però con una facilità di utilizzo dei macchinari), la ricerca e sviluppo di nuovi materiali da processare (in particolare per la SLS) e l'estensione di queste tecniche a sempre più realtà industriali (e non) ed applicazioni. Si è visto in particolare come la tecnologia VP sia particolarmente versatile per applicazioni particolari, precise e spesso più funzionali che strutturali, inquanto la polimerizzazione in loco permetta facilmente di far acquisire alle resine proprietà funzionali e con maggiore efficienza, grazie alla scienza dei compositi, alla copolimerizzazione ed all'incorporazione nelle matrici direttamente formate di diverse sostanze, come si è visto ad esempio nel caso studio N° 2. La FDM d'altro canto, grazie alla sua facilità di utilizzo e grande disponibilità sul mercato di macchinari anche molto economici, si è potuta meglio diffondere in moltissime industrie (per esempio l'industria del confezionamento alimentare come nel caso studio N° 1), così come anche nelle piccole e medie imprese, nelle scuole o addirittura per utilizzo privato. In fine tutte queste tecniche dovranno far fronte alla grande spinta ecologica che sta attraversando il modo dei polimeri e non solo, con l'utilizzo di fonti rinnovabili, la realizzazione di prodotti riciclabili e / o biodegradabili, i minori consumi e le applicazioni alla sostenibilità.

Nel periodo trascorso dalla sua nascita, di ormai alcuni decenni, la stampa 3D ha suscitato e suscita ancora molto interesse, con molte migliaia di studi che hanno coinvolto milioni di persone in tutto il mondo. Nonostante le sue grandi potenzialità, sono stati ormai portati alla luce i suoi limiti. È evidente, per esempio, che non potrà mai sostituire del tutto le tecniche tradizionali, soprattutto per le grandi produzioni di massa in cui spesso si privilegia la produttività elevata alla complessità geometrica. Nonostante ciò, la fabbricazione additiva conserva ancora il fascino di tecnologia rivoluzionaria, ed è necessario ancora molto lavoro futuro perché trovi pienamente il suo posto nel grande mondo produttivo.

10. Bibliografia

- [1] Roberto Brighenti, Mattia Pancrazio Cosma, Liviu Marsavina, Andrea Spagnoli, Michele Terzano, *Laser-based additively manufactured polymers: a review on processes and mechanical models*, J Mater Sci 56:961–998, 29 September 2020
- [2] <https://honeycomb.altervista.org/la-stampa-3d-portatrice-di-una-rivoluzione-industriale/> 9/11/2020
- [3] Lisa Jiaying Tan, Wei Zhu, and Kun Zhou, *Recent Progress on Polymer Materials for Additive Manufacturing*, Adv. Funct. Mater. 2020, Wiley-VCH GmbH
- [4] <https://www.3dz.it/record-stampa-3d-2018/>, 9/11/2020
- [5] Eugenio Mariani, *L'adozione dell'Additive Manufacturing nel settore della componentistica auto e il suo impatto sulle performance aziendali*, Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino
- [6] <https://stampoin3d.blogspot.com/2017/03/come-generare-correttamente-i-supporti.html>, 17/11/2020
- [7] Swapnil Vyavahare, Soham Teraiya, Deepak Panghal, Shailendra Kumar, *Fused deposition modelling: a review*, Rapid Prototyping Journal 26/1/2020, 176–201
- [8] <https://www.tuttoin3d.com/cose-la-stampa-3d/>, 17/11/2020
- [9] Mohamed, Omar A., Syed H. Masood, and Jahar L. Bhowmik, *Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects*, Advances in Manufacturing 3.1 (2015): 42-53
- [10] Sood, A.K., Ohdar, R. K., & Mahapatra, S. S., *Improving Dimensional Accuracy of Fused Deposition Modeling Processed Part Using Grey Taguchi Method*, Materials and Design, 2009, 30, 4243-4252
- [11] Prajapati, Dayashankar, Swapnil Nandwana, and Vibhor Aggarwal. *Fused Deposition Modelling*, february 2018
- [12] https://docs.fabctory.com/books/fabctory-tutorial-3dprint-unit1/_book/03.Analisi/01-difetti.html, 20/11/20
- [13] Es-Said, O. S., Foyos, J., Noorani, R., Mendelson, M., Marloth, R., & Pregger, B. A., *Effect of layer orientation on mechanical properties of rapid prototyped samples*, Materials and Manufacturing Processes, 15(1), 2000, 107-122.
- [14] Maria Falomo, Giorgio Montinaro, Martino Ramotti, Ludovica Spagnuolo, Anna Vaglio, *Valutazione delle proprietà meccaniche dei materiali polimerici, Relazione di laboratorio corso di tecnologie dei materiali polimerici*, Politecnico di Torino, anno accademico 2018/2019
- [15] <https://stampoin3d.blogspot.com/2017/12/box-preassemblato-per-isolamento.html> , 20/11/20

- [16] https://www.lgdinformatica.com/in_offerta/vendite-flash-e-coupon/stampanti-3d/alfawise-u20-pro-in-offerta/, 20/11/20
- [17] <https://www.ensingerplastics.com/it-it>, 09/11/2020
- [18] <https://opentotum.github.io/fabtotum.com-backup/it/filaments/index.html>, 21/10/20
- [19] Paola Actis Comino, Anna Pantarelli, Roberto Pepe, Alberto Frache, *Appunti di Tecnologia dei Materiali Polimerici*, dispense corso di tecnologia dei materiali polimerici, Politecnico di Torino
- [20] <https://www.santannapisa.it/it/news/stampa-3d-finitura-superficiale-degli-oggetti-automatico-con-primo-dispositivo-al-mondo>, 25/11/20
- [21] <https://www.binarioprint.it/guida-pratica-alla-post-produzione-per-la-stampa-3d/>, 25/11/20
- [22] https://www.guidaconsumatore.com/macchine_utensili/sabbiatrici-industriali.html, 25/11/20
- [23] <https://www.cns-srl.com/prodotti/centri-lavoro-5-assi/centro-lavoro-assi-verticale-multifunzione-mv-205-cnc-fanuc-31imb>, 25/11/20
- [24] <https://www.freelabster.com/it/blog/sla-stereolitografia/>, 27/11/20
- [25] Ricardo Pires, *SLA vs DLP: The Differences – Simply Explained*, ALL3DP, Craftcloud, 12 October 2019
- [26] <https://tuttoin1.it/cose-una-stampante-3d-e-come-si-puo-usare/>, 27/11/20
- [27] *Stereolithography & Digital Light Processing: Where Are We Today?*, AMFG blog, 25 March 2019
- [28] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sulfonium_Ion_Structural_Formula_V1.svg, 01/12/20
- [29] <https://it.wikipedia.org>, 01/12/20
- [30] <https://www.3ditaly.it/vendita-resine-formlabs/>, 02/12/20
- [31] <https://www.materialise.com/it/manufacturing/tecnologie-di-stampa-3d/stereolitografia>, 02/12/20
- [32] https://www.energygroup.it/materiali/resine-per-stampa-3d#close_newsletter, 02/12/20
- [33] Yuxuan Wang, Yonghui Zhou, Lanying Lin, Jorge Corker, Mizi Fan, *Overview of 3D additive manufacturing (AM) and corresponding AM composites*, Composites Part A, Elsevier Ltd., 14 September 2020
- [34] <https://medium.com/@steveprinters29/polyjet-3d-printing-a-beginners-guide-933b260ecad5>, 07/12/20
- [35] <https://www.ilprogettistaindustriale.it/come-progettare-per-la-stampa-sls-di-polimeri/>, 10/12/2020

- [36] <https://www.texerdesign.it/it/tecnologia/Selective-laser-melting/>, 10/12/2020
- [37] <https://formlabs.com/it/blog/fdm-sla-sls-scegliere-tecnologia-stampa-3d/>, 10/12/2020
- [38] <https://mindto3dprinter.com/2020/06/29/le-migliori-stampanti-3d-sls-quali-acquistare-2020/>, 06/01/2021
- [39] Eva Sanchez-Rexach, Trevor G. Johnston, Coralie Jehanno, Haritz Sardon, Alshakim Nelson, *Sustainable Materials and Chemical Processes for Additive Manufacturing*, Chem. Mater. 03/08/2020, 32, 7105–7119
- [40] <https://www.ninjamarketing.it/2018/07/05/case-stampate-in-3d-edilizia/>, 12/01/2021
- [41] <https://it.mashable.com/tech/1526/a-dubai-e-stato-costruito-il-piu-grande-edificio-al-mondo-stampato-in-3d/>, 12/01/2021
- [42] Brochure di presentazione della Live-tech S.R.L.
- [43] Baohua Zhang, Yuanxin Xie, Jun Zhou, Kai Wang, Zhen Zhang, *State-of-the-art robotic grippers, grasping and control strategies, as well as their applications in agricultural robots: A review*, College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing, Jiangsu, PR China, Edited by Elsevier
- [44] Adilet Zhakeyev, John Tobin, Huizhi Wang, Filipe Vilela, Jin Xuan, *Additive manufacturing of photoactive polymers for visible light harvesting*, Energy Procedia 158 (2019) 5608–5614
- [45] <https://www.chimica-online.it/materiali/polimeri-conduttivi.htm>, 14/01/2021