

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Selective Laser Sintering di materiali polimerici bio-based: confronto tra i biopolimeri PBAT e PBS



Relatori

prof. Massimo MESSORI
prof. Giovanna COLUCCI

Candidato

Marco PIANO

Anno Accademico 2021-2022

Sommario

Molti dei polimeri biodegradabili presenti oggi in commercio hanno ancora una scarsa applicazione e non sono stati studiati in maniera approfondita nell'ambito dell'"Additive Manufacturing".

Il presente lavoro di tesi si pone l'obiettivo di verificare se sia possibile realizzare oggetti tridimensionali in materiale biopolimerico mediante il processo di stampa 3D noto come "Selective Laser Sintering" (SLS) partendo in primo luogo dalla produzione della polvere polimerica e andando a confrontare il comportamento di due differenti bioplastiche.

I biopolimeri utilizzati per la produzione delle polveri e la successiva stampa 3D sono stati il polibutilene succinato (PBS) e il polibutilene adipato tereftalato (PBAT).

A monte dell'attività sperimentale è stata effettuata una ricerca bibliografica sullo stato dell'arte per approfondire le tematiche su cui si basa la ricerca, per quanto concerne la produzione della polvere polimerica, la stampa 3D tramite SLS e i polimeri biodegradabili. Poiché la maggior parte dei materiali polimerici sono venduti in forma di pellet, i granuli di PBAT e di PBS sono stati usati per preparare le polveri attraverso un processo di dissoluzione e precipitazione al fine di renderli adatti all'impiego nelle stampanti a letto di polvere. Il processo si basa sulla dissoluzione del polimero in un solvente organico e sulla successiva precipitazione della polvere ottenuta attraverso l'uso di una soluzione di acqua e PVA. Si è scelto di utilizzare il processo di dissoluzione e precipitazione per la produzione della polvere in quanto permette di ottenere in maniera piuttosto semplice particelle dalla forma sferica e con taglia granulometrica adatta alla stampa SLS.

Una volta ottenuta la polvere, è stata caricata nella stampante SLS. Durante il processo di stampa, il letto di polvere di polimero viene portato selettivamente alla fusione mediante l'irradiazione di un fascio laser, seguendo la geometria di un modello 3D CAD precedentemente creato. Essendo una tecnica di "Additive Manufacturing" l'oggetto finale sarà ottenuto "layer-by-layer" portando alla formazione nella piattaforma di stampa di uno strato di polvere sempre nuovo fino alla completa costruzione del pezzo desiderato. L'obiettivo della presente ricerca è stato ottenere oggetti stampati in 3D tramite SLS con forme diverse via via più complesse per verificare la stampabilità di questi materiali biopolimerici innovativi.

Durante tutta la ricerca svolta, le polveri polimeriche prodotte e gli oggetti stampati sono stati sottoposti ad una serie di analisi di caratterizzazione con il duplice scopo di individuare alcune delle impostazioni di stampa e di verificare il corretto svolgimento dei processi che portano alla produzione di un pezzo tridimensionale. Le caratterizzazioni effettuate hanno riguardato principalmente lo studio delle proprietà termiche e morfologiche della

polvere e dei campioni stampati.

Le proprietà dei due biopolimeri sono state infine confrontate tra loro per evidenziarne le differenze e le proprietà comuni, sia nella prima fase di ottenimento della polvere sia nel corso del processo di stampa 3D.

I risultati ottenuti mostrano che l'introduzione di materiali biodegradabili nel settore dell'additive manufacturing potrebbe portare alla creazione di oggetti 3D (ad esempio per la prototipazione) facili da smaltire senza gravare sull'ambiente a causa della loro sostenibilità. L'utilizzo della stampa SLS, inoltre, sembra poter consentire la produzione di oggetti dalla geometria complessa, dall'alta precisione dimensionale oltre che di parti su richiesta che non potrebbero essere fabbricate con altre tecniche produttive.

Indice

Elenco delle figure	VII
Elenco delle tabelle	IX
Elenco degli acronimi	X
1 ADDITIVE MANUFACTURING	2
1.1 Introduzione generale AM	2
1.1.1 Storia	2
1.1.2 Materiali	3
1.1.3 Stampa "layer by layer"	3
1.1.4 Applicazioni dell'AM	4
1.1.5 Impatto scientifico e commerciale	5
1.1.6 Vantaggi e svantaggi dell'utilizzo dell'AM	7
1.2 Tecnologie di AM	8
1.2.1 Tipi di processi di additive manufacturing	8
1.3 Selective Laser Sintering (SLS)	11
1.3.1 Introduzione SLS	11
1.3.2 Fasi del processo di stampa	11
1.3.3 Fenomeni e fattori presenti nella stampa SLS	13
1.3.4 Caratteristiche della polvere per la stampa	17
1.4 Metodi di produzione della polvere per SLS	18
1.4.1 Macinazione umida e reattore downer	18
1.4.2 Macinazione criogenica e successivo rivestimento delle particelle di polvere	19
1.4.3 Dissoluzione e precipitazione	20
1.4.4 Emulsione allo stato fuso	21
2 BIOPOLIMERI	23
2.1 Introduzione biopolimeri	23
2.1.1 Dalla nascita dei polimeri all'introduzione delle bioplastiche	23
2.1.2 Varie tipologie di degradazione	24
2.1.3 Biodegradabilità e normative	26
2.1.4 Valore di mercato dei biopolimeri	29

2.2	PBAT: polibutilene adipato tereftalato	30
2.2.1	Introduzione PBAT	30
2.2.2	Sintesi del PBAT	30
2.2.3	Proprietà del PBAT	31
2.2.4	Biodegradabilità del PBAT	32
2.3	PBS: polibutilene succinato	34
2.3.1	Introduzione e proprietà del PBS	34
2.3.2	Sintesi del PBS	35
2.3.3	Biodegradabilità del PBS	36
2.3.4	Applicazioni del PBS	36
3	METODI DI CARATTERIZZAZIONE	38
3.1	TGA (Analisi Termo-gravimetrica)	38
3.2	DSC (Calorimetria Differenziale a Scansione)	40
3.3	SEM (Microscopia Elettronica a Scansione)	43
3.3.1	Introduzione SEM	44
3.3.2	Componenti SEM	44
3.3.3	Processo di analisi SEM	45
3.3.4	Preparazione dei campioni polimerici	47
3.4	Analisi granulometrica	47
3.5	Analisi dinamo-meccanica (DMA)	48
3.5.1	Modalità di analisi	49
3.6	Analisi di densità	50
3.6.1	Analisi di densità al gas picnometro	50
3.6.2	Analisi di densità utilizzando il principio di Archimede	51
3.7	Stampante laser a letto di polvere	52
4	PRODUZIONE DELLA POLVERE POLIMERICA TRAMITE DISSOLUZIONE E PRECIPITAZIONE CON SOLVENTE	54
4.1	Metodo di produzione della polvere polimerica	54
4.1.1	Produzione della polvere di PBAT	54
4.1.2	Produzione della polvere di PBS	56
4.2	Risultati sperimentali	57
4.2.1	Confronto PBAT-PBS: fase di produzione della polvere polimerica	59
4.3	Risultati delle analisi termiche	60
4.3.1	TGA	60
4.3.2	DSC	64
4.4	Risultati dell'analisi morfologica (SEM)	67
4.5	Risultati dell'analisi granulometrica	70
4.6	Risultati dell'analisi di densità al gas picnometro	73
4.7	Confronto PBAT-PBS	74

5	STAMPA DELLA POLVERE POLIMERICA TRAMITE SLS	75
5.1	Oggetti ottenuti in PBAT	75
5.2	Oggetti ottenuti in PBS	79
5.2.1	Confronto PBAT-PBS oggetti 3D stampati	83
5.3	Risultati dell'analisi termica sui pezzi stampati in 3D	84
5.3.1	TGA PBAT	84
5.3.2	TGA PBS	85
5.3.3	Confronto analisi termiche PBAT-PBS	85
5.4	Risultati dell'analisi dinamo-meccanica degli oggetti stampati in 3D	86
5.4.1	DMA PBAT	86
5.4.2	DMA PBS	87
5.4.3	Confronto PBAT-PBS, analisi DMA	88
5.5	Risultati dell'analisi di densità degli oggetti 3D stampati	89
5.5.1	Discussione dei risultati dell'analisi di densità	89
6	CONCLUSIONI	91
6.1	Possibili sviluppi futuri	92

Elenco delle figure

1.1	Esempio del processo di stampa 3D	4
1.2	Ricerche e pubblicazioni nell'ambito dell'AM	5
1.3	Ricavi mondiali dalle vendite di materiali dal settore AM	6
1.4	Mercato globale inerente all'AM diviso per settori	6
1.5	Classificazione generale dei processi di additive manufacturing.	8
1.6	Schematizzazione dei processi di AM	10
1.7	Rappresentazione schematica del profilo di temperatura SLS	12
1.8	Curva DSC per valutare la finestra di sinterizzazione	13
1.9	Rappresentazione grafica dell'interazione del raggio laser con il letto di polvere	15
1.10	Risultati della simulazione della propagazione dei fotoni all'interno di un letto di polvere polimerica	15
1.11	Reattore downer	19
1.12	Diagramma di fase semplificato per un sistema binario polimero-solvente .	21
1.13	Schematizzazione del processo di produzione delle polveri mediante "melt emulsification"	22
2.1	Classificazione generale dei materiali polimerici	27
2.2	Esempio di curva di conversione del C in CO_2	28
2.3	Valore di mercato dei biopolimeri	29
2.4	Formula di struttura del PBAT.	30
2.5	Sintesi del PBAT	31
2.6	Degradazione del PBAT	33
2.7	Formula di struttura del PBS.	35
2.8	Sintesi del PBS	35
2.9	Reazione dell'anidride maleica per la produzione dell'acido succinico . . .	36
2.10	Applicazioni del PBS	37
3.1	Schematizzazione della strumentazione per l'analisi TGA	39
3.2	Esempio grafico di tutti i possibili fenomeni visibili mediante un'analisi DSC.	41
3.3	Esempio di curva DSC di un picco dovuto alla fusione del campione poli- merico.	42
3.4	Esempio di curva DSC di una transizione vetrosa di un polimero amorfo. .	42
3.5	Esempio di curva DSC di un picco dovuto alla cristallizzazione di un poli- mero cristallino.	43

3.6	Esempio di strumentazione SEM	46
3.7	Schematizzazione dell'interazione tra fascio primario elettroni e il campione	47
3.8	Grafico dello sforzo e della deformazione sinusoidale in una prova DMA . .	49
3.9	Stampante laser " <i>SNOWWHITE</i> ² "	52
4.1	Formula chimica cloroformio.	54
4.2	Analisi TGA nel caso del PBAT	61
4.3	Analisi TGA nel caso del PBS	62
4.4	Immagini di confronto tra le derivate delle curve TGA nel caso del PBAT.	62
4.5	Immagini di confronto tra le derivate delle curve TGA nel caso del PBS. .	63
4.6	Analisi DSC del campione di polvere di PBAT <i>P1_05</i>	65
4.7	Analisi DSC del campione di polvere di PBS <i>P2_08</i>	66
4.8	Immagine SEM relativa al campione di PBAT <i>P1_05</i> . Micrografia ad ingrandimento 461x.	67
4.9	Immagine SEM relativa al campione di PBAT <i>P1_01</i> . Micrografia ad ingrandimento 800x.	68
4.10	Immagine SEM relativa al campione di PBS <i>P2_05</i> . Micrografia a ingrandimento 1000x.	68
4.11	Immagine SEM relativa al campione di PBS <i>P2_05</i> . Micrografia a ingrandimento 500x.	69
4.12	Grafici relativi alle analisi di immagine effettuate sulla polvere del biopolimero PBAT	71
4.13	Grafici relativi alle analisi di immagine effettuate sulla polvere del biopolimero PBS	72
5.1	Confronto monolayer in PBAT con differenti impostazioni di stampa	78
5.2	Oggetti stampati in PBAT attraverso SLS	78
5.3	Confronto monolayer in PBS con differenti impostazioni di stampa	82
5.4	Oggetti stampati SLS in PBS attraverso SLS	82
5.5	Analisi TGA di confronto tra il granulo commerciale, la polvere polimerica e parte del campione stampato <i>SP1_04</i> in PBAT.	84
5.6	Analisi TGA di confronto tra il granulo commerciale, la polvere polimerica e parte del campione stampato <i>SP2_05</i> in PBS.	85
5.7	Provino in PBAT utilizzato per l'analisi DMA (<i>SP1_05</i>).	86
5.8	Provino in PBS utilizzato per l'analisi DMA (<i>SP2_09</i>).	86
5.9	Analisi DMA sul provino in PBAT <i>SP1_05</i>	87
5.10	Analisi DMA sul provino in PBS <i>SP2_09</i>	88

Elenco delle tabelle

2.1	Principali produttori di PBAT	30
2.2	Proprietà generali del PBAT	32
2.3	Proprietà di diversi PBS commerciali	34
4.1	Tabella risultati della produzione della polvere in PBAT	58
4.2	Tabella risultati della produzione della polvere in PBS	58
4.3	Tabelle riassuntive dei risultati ricavati dai grafici delle curve termo-gravimetriche dei due biopolimeri	63
4.4	Tabella dati ricavati dall'analisi DSC del PBAT.	65
4.5	Tabella dati ricavati dall'analisi DSC PBS.	66
4.6	Risultati dell'analisi di densità al gas picnometro	73
5.1	Caratteristiche e parametri di stampa degli oggetti tridimensionali in PBAT ottenuti dalla fusione controllata della polvere polimerica.	77
5.2	Caratteristiche e parametri di stampa degli oggetti tridimensionali in PBS ottenuti dalla fusione controllata della polvere polimerica.	81
5.3	Tabella risultati dell'analisi di densità sugli oggetti 3D stampati.	89

Elenco degli acronimi

<i>AA</i>	Acido Adipico
<i>AM</i>	Additive Manufacturing
<i>BDO</i>	Butandiolo
<i>CAD</i>	Computer Aided Design
<i>CNC</i>	Lavorazione a controllo numerico computerizzato
<i>DMA</i>	Dynamic Mechanical Analysis
<i>DSC</i>	Differential Scanning Calorimetry
<i>IR</i>	Infrared
<i>PBAT</i>	Polibutilene Adipato Tereftalato
<i>PBS</i>	Polibutilene Succinato
<i>PE</i>	Polietilene
<i>PEG</i>	Glicole Polietilenico
<i>PSD</i>	Particle Size Distribution
<i>PTA</i>	Acido Tereftalico
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscope
<i>SLS</i>	Selective Laser Sintering
<i>TGA</i>	Thermogravimetric Analysis

Introduzione

Il seguente progetto di tesi ha lo scopo di testare materiali polimerici quali il Polibutilene Succinato (PBS) e il Polibutilene Adipato Tereftalato (PBAT) per applicazioni nell'ambito dell'Additive Manufacturing (AM). Nei capitoli 1, 2 e 3 verranno presentati più nel dettaglio i vari tipi di processi di AM; i materiali utilizzati, soffermandosi sul concetto di biodegradabilità; i metodi di caratterizzazione adottati per andare a studiare le proprietà ed il comportamento dei biopolimeri in esame una volta stampati in 3D. Nei successivi capitoli 4 e 5 verranno invece riportati e discussi i risultati ottenuti dalle attività sperimentali. Gli oggetti stampati e i materiali di partenza saranno sottoposti ad analisi termiche e morfologiche per valutare il cambiamento, se presente, tra il materiale dopo il processo di stampa e il granulo polimerico tal quale. I biopolimeri, dove possibile, saranno confrontati tra di loro per comprendere al meglio le differenze di comportamento. Il lavoro di tesi si concluderà con un capitolo riassuntivo che riepiloga il lavoro svolto e mette in risalto i risultati ottenuti: capitolo 6.

Capitolo 1

ADDITIVE MANUFACTURING

1.1 Introduzione generale AM

L'Additive Manufacturing (AM) è una tecnologia di formatura innovativa che si distingue dai tradizionali processi produttivi dei materiali, quali ad esempio: metodi sottrattivi (top-down), operazioni di deformazione plastica o processi dove sia prevista la fusione del materiale e la successiva formatura per colata in appositi stampi.[1] Durante la produzione di oggetti 3D ottenuti mediante "Additive Manufacturing" non sono prodotti scarti e sfridi della lavorazione, inoltre, sono utilizzati nuovi tipi di strumenti e di macchinari per la produzione di un oggetto. L'AM consente di realizzare pezzi anche complessi a partire dai dati di un modello CAD (Computer-Aided Design) 3D, andando a formare l'oggetto, come dice il nome stesso, in maniera additiva (processi bottom-up). Nella maggior parte dei casi, il materiale viene depositato strato dopo strato fino alla completa realizzazione del pezzo finale.[1]

1.1.1 Storia

Il primo sviluppo su vasta scala di processi di AM è avvenuto grazie a Charles Hull nel 1986 con la commercializzazione della stereolitografia.[2] Tuttavia, è solo negli ultimi anni che il settore è cresciuto rapidamente: dalla produzione di nicchia si è raggiunto uno sviluppo a livello globale. Questa crescita ha reso possibile la realizzazione di oggetti tramite tecniche innovative come la deposizione da fuso o tramite la fusione controllata della polvere ottenuta dal materiale di interesse.[2]

La personalizzazione di uno specifico oggetto da formare è stata da sempre una sfida per i produttori a causa degli elevati costi di produzione e del basso impiego degli utenti finali. Con l'utilizzo della stampa 3D e dell'Additive Manufacturing, almeno in parte, si è riusciti a sopperire a questi problemi.[3] D'altra parte, l'AM è in grado di stampare in 3D piccole quantità di prodotti su richiesta con costi relativamente bassi. Questo può essere particolarmente utile, ad esempio, nel campo biomedico essendo richiesti prodotti unici che

devono essere fabbricati su misura per ogni paziente.[3] Per quanto riguarda le possibili applicazioni, nei primi anni di sviluppo, la stampa 3D è stata ampiamente utilizzata da designer per produrre prototipi in grado di valutare sia l'estetica che la funzionalità di un pezzo grazie alla capacità di una prototipazione rapida e conveniente. L'uso della stampa 3D ha quindi ridotto al minimo le spese aggiuntive sostenute nel processo di sviluppo di un prodotto. È solo negli ultimi anni che la stampa 3D è stata pienamente utilizzata in vari settori, non solo per prototipi ma anche per veri e propri prodotti finiti, vendibili sul mercato.[2]

1.1.2 Materiali

Una vasta gamma di materiali è attualmente utilizzata nella stampa 3D, tra di essi sono inclusi metalli, polimeri, ceramiche e calcestruzzo. L'acido polilattico (PLA) e l'acrilonitrile butadiene stirene (ABS) sono i principali polimeri utilizzati nella stampa 3D di compositi. I metalli e le leghe avanzate sono tipicamente utilizzati nel settore aerospaziale poiché i processi tradizionali sono più dispendiosi in termini di tempo, complessità e costo. La ceramica, invece, viene utilizzata principalmente per la stampa 3D di scaffolds ceramici mentre il calcestruzzo è il materiale principale impiegato nella produzione additiva di edifici.[3]

Queste tecniche innovative, tuttavia, non risultano sviluppate allo stesso modo in tutti i settori, in ogni caso, rimangono promettenti per il futuro, sotto osservazione ed in continua evoluzione.

1.1.3 Stampa "layer by layer"

Nel caso specifico di oggetti stampati "layer by layer", ovvero tecniche che prevedono di andare a formare un singolo pezzo depositando uno strato di materiale alla volta, il modello CAD dell'oggetto virtuale in corso di realizzazione viene suddiviso digitalmente dalla macchina di stampa in strati separati come mostrato in Figura 1.1. Questa operazione viene definita "slicing". Questo passaggio è fondamentale per fornire alla stampante i dati in input per la costruzione del singolo layer di materiale.[3] Nel caso di oggetti con porzioni sporgenti sono progettate strutture di supporto temporanee per evitare il collasso durante il processo di costruzione. Queste "impalcature" verranno poi rimosse una volta terminata la stampa nel processo di rifinitura finale.

Le coordinate dell'oggetto virtuale e gli strati digitali (ottenuti dal processo di slicing) vengono utilizzati per guidare i motori, che controllano rispettivamente la posizione del dispositivo di costruzione o dell'ugello del distributore 3D. Per scopi pratici, questo tipo di produzione assistita da computer viene normalmente eseguita strato per strato con spessori tipici del singolo layer che variano tra i 15 e i 500 μm . Per strati più spessi o in applicazioni impegnative, la post-elaborazione (processo di "smoothing") può essere utilizzata per rimuovere strutture di supporto o per migliorare le proprietà superficiali.[3] In Figura 1.1 viene riportato un esempio di processo di stampa "layer by layer": a partire da un modello 3D è possibile ottenere un pezzo dalla geometria anche complessa. Rispetto alla lavorazione convenzionale dei polimeri con tecniche formative come lo stampaggio

a iniezione e tecniche sottrattive come la lavorazione CNC (controllo numerico computerizzato), un generico processo di additive manufacturing è più lento ma consente la fabbricazione a partire da un modello CAD 3D di materiali con forme e funzionalità complesse che difficilmente sarebbero stati realizzati in maniera agevole con metodi produttivi tradizionali.[3]

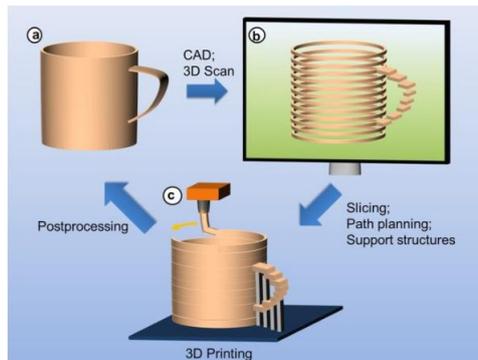


Figura 1.1: Principi di base della produzione additiva. (a) Sviluppo dell'idea di un prodotto che vengono trasformate in dati digitali mediante CAD, o analisi di dati geometrici mediante scansione 3D; (b) pre-elaborazione dei dati del modello: slicing del modello virtuale in dati stratificati che verranno poi trasferiti alla stampante; (c) fabbricazione additiva di modelli o prodotti.[3]

1.1.4 Applicazioni dell'AM

Le tecnologie di AM hanno numerose applicazioni in vari settori. Gli esempi più importanti includono [4]:

- Prototipazione (fabbricazione di parti per testare i progetti; l'obiettivo originale che ha permesso in primo luogo lo sviluppo dell'AM).
- Settore Aerospaziale (parti più robuste, efficienti e leggere, ad esempio ugelli del carburante, camere di spinta; principalmente sono prodotti metalli e polimeri con ritardanti di fiamma; un Boeing 787 ha trenta parti fabbricate grazie all'AM).[4]
- Settore Automotive (prototipazione, utensili, componenti auto per la personalizzazione).
- Settore Energia (raccolta, stoccaggio).
- Architettura (prototipi di edifici; strutture stampate in 3D: edifici, ponti).
- Odontoiatria (ortodonzia, ad esempio corone su misura, impianti, trasparenti su misura).

- Medicina (impianti, protesi, impalcature, dispositivi, ad esempio apparecchi acustici, tessuti e organi stampati, somministrazione di farmaci, modelli per la pianificazione chirurgica; materiali elettronici morbidi per il rilevamento).[4]
- Nanotecnologie (nanodispositivi, nuovi materiali nanocompositi).
- Beni culturali (conservazione, restauro, repliche di arte e architettura).

Le applicazioni dell'AM sono in continua evoluzione, alcune si stanno espandendo e altre devono ancora essere trovate.

1.1.5 Impatto scientifico e commerciale

L'impatto scientifico e tecnologico dell'AM è aumentato costantemente da quando i primi macchinari commerciali per la stampa sono stati introdotti appena prima del 1990. La Figura 1.2 mostra graficamente questa tendenza diagrammando il numero annuo di pubblicazioni scientifiche e brevetti dal 1985 al 2016 inerenti all'“additive manufacturing” e al “rapid prototyping”.[3] Come si può evincere l'interesse per l'AM è cresciuto costantemente negli ultimi 25 anni, il settore relativamente più giovane è il bioprinting ed ha visto un aumento relativamente impressionante di brevetti e pubblicazioni negli ultimi dieci/quindici anni. Di grande rilevanza risultano essere anche il settore aerospaziale e dell'industria meccanica.[3] Tra i materiali più utilizzati invece è possibile affermare che i polimeri risultano quelli predominanti ma sicuramente sono in grande crescita anche altre tipologie di materiali come ceramici e metalli oltre ai compositi che combinano le prestazioni di più categorie di materiali.[3]

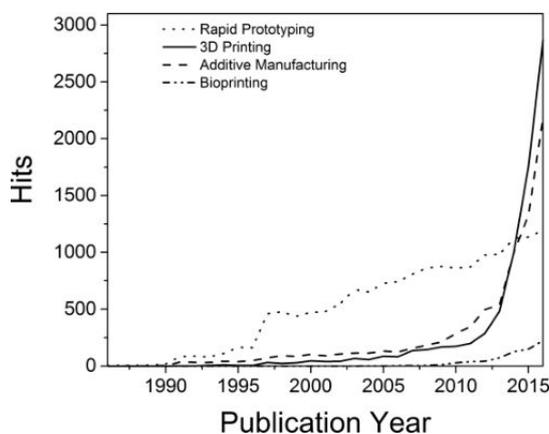


Figura 1.2: Grafico rappresentante il numero di ricerche e brevetti inerenti all'“additive manufacturing” and “rapid prototyping” nel periodo dal 1985 al 2016.[3]

La motivazione economica iniziale alla base dello sviluppo di processi di AM, negli anni '80, era accelerare la produzione di un prodotto e ridurre i costi relativi al suo sviluppo. Rispetto alle tecnologie di produzione sottrattiva, l'AM è meno dispendiosa sia in termini

di materiale che di macchine utensili. Queste nuove tecniche forniscono ai progettisti nuove alternative per il processo produttivo e consentono di creare e modificare in modo efficiente il modello fisico.[3] In tale modo gli errori di progettazione possono essere identificati in anticipo ed eventualmente corretti. Le modifiche al progetto sono state quindi spostate alle fasi iniziali dello sviluppo del prodotto, eliminando la necessità di costose correzioni nelle fasi successive.[3] Negli ultimi due decenni, il mercato dell'AM ha registrato un aumento significativo del mercato globale fino al recente calo dovuto alla pandemia di Covid-19 nel 2020.[5]

La tendenza dei ricavi per le vendite provenienti da materiali del settore AM, nel periodo compreso tra il 2000 e il 2016, è mostrata in Figura 1.3.

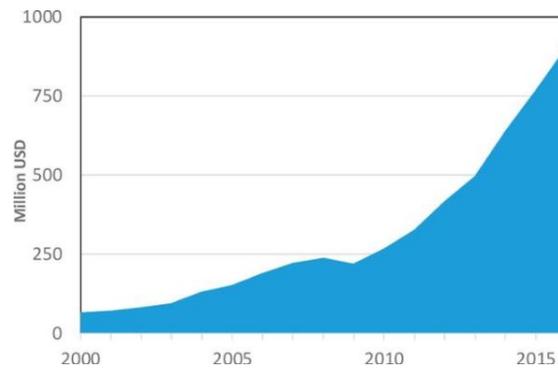


Figura 1.3: Ricavi mondiali dalle vendite di materiali dal settore AM tra il 2000 e il 2016.[3]

I ricavi da servizi e prodotti (sistemi e materiali) sono cresciuti dalla crisi del 2008 e i numeri a livello mondiale hanno superato il valore di 5 miliardi di dollari nel 2015. Questa significativa crescita ha stimolato un grande interesse per le attività legate all'AM.[3]

La Figura 1.4 riporta la quota di mercato nell'ambito dell'Additive Manufacturing per i diversi settori industriali.[5]

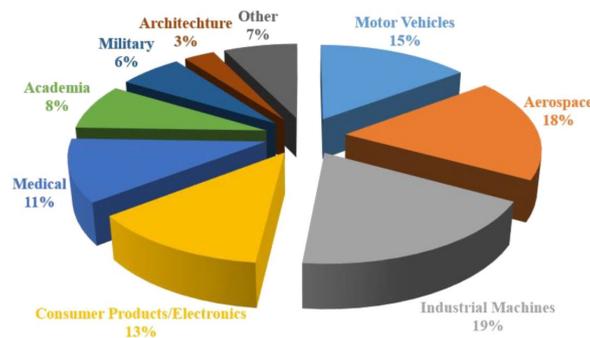


Figura 1.4: Mercato globale inerente all'AM diviso per settori. Grafico relativo al 2017.[5]

Nonostante i notevoli progressi compiuti negli ultimi anni, ci sono ancora una serie di sfide che devono essere affrontate. Molte di queste sono legate alle proprietà finali degli oggetti stampati, quali proprietà termomeccaniche, anisotropia, porosità, stabilità a lungo termine, costi, proprietà di corrosione e scorrimento [2].

1.1.6 Vantaggi e svantaggi dell'utilizzo dell'AM

Ci sono numerosi vantaggi nell'utilizzo delle tecnologie di AM rispetto ai metodi di produzione tradizionali [4]:

- Flessibilità progettuale: libertà geometrica; permette la creazione di parti complesse che non possono essere realizzate con metodi di produzione tradizionali in maniera economica; consente di elaborare progetti nuovi e con prestazioni superiori di componenti con un minor numero di pezzi e di materiale; ridotta necessità di assemblaggio e minor peso; possibilità di stampare materiali con proprietà variabili per nuove funzionalità.
- Flessibilità produttiva: "rapid prototyping"; le modifiche al design sono facili (non è necessario sistemare i macchinari quando il design viene modificato); ideale per parti su misura; il processo di produzione è più semplice poiché le parti complesse possono essere stampate in pezzi singoli; il processo è più flessibile (nessun tempo di configurazione, meno tempo di assemblaggio, meno fasi di produzione, più flessibilità).
- Efficienza delle risorse: stampa su richiesta, la produzione è più vicina al consumatore; le parti possono essere stampate in loco; minore necessità di trasporto o grandi scorte; costi di spedizione ridotti.
- Efficienza dei materiali: sostenibilità poiché il materiale viene utilizzato secondo necessità; meno sprechi di materiale; peso leggero e quindi meno consumo di carburante nel trasporto.
- Nuovi modelli di business: prototipazione; "time to market" più breve.

Sebbene l'AM offra numerosi vantaggi, esistono lo stesso delle limitazioni e degli svantaggi [4]:

- Produzione su piccola scala: l'AM non è progettata per la produzione di massa, poiché i metodi di produzione tradizionali funzionano più velocemente a costi inferiori e producono una migliore qualità dei materiali.
- Conoscenza limitata dei processi e dei materiali del settore AM: i parametri di lavorazione non sono ancora ben compresi; nessun standard di controllo della qualità; le proprietà dei materiali del settore AM non sono ben caratterizzate.
- Imperfezioni: proprietà meccaniche inferiori dovute a difetti e anisotropia; finitura superficiale limitata; variazione delle proprietà del materiale e delle dimensioni delle parti polimeriche stampate; dipendenza dai processi utilizzati.

- Costo: stampanti di alta qualità e materiali ad elevate prestazioni sono costosi; bassa velocità di deposizione (ci sono limiti fisici per aumentare la velocità); necessità di post-elaborazione; costi più elevati per la produzione su vasta scala.

1.2 Tecnologie di AM

I processi di AM possono essere classificati in base allo stato fisico delle materie prime utilizzate come solidi, liquidi e in polvere. Alcuni di essi, tuttavia, se analizzati nel dettaglio possono anche essere inseriti al confine tra una categoria e un'altra anche in funzione del materiale utilizzato.[5]

In Figura 1.5 viene riportato un grafico che esplicita i principali processi di AM e per ogni categoria: i materiali tipici, il volume dei pezzi che possono essere prodotti e alcune caratteristiche specifiche.

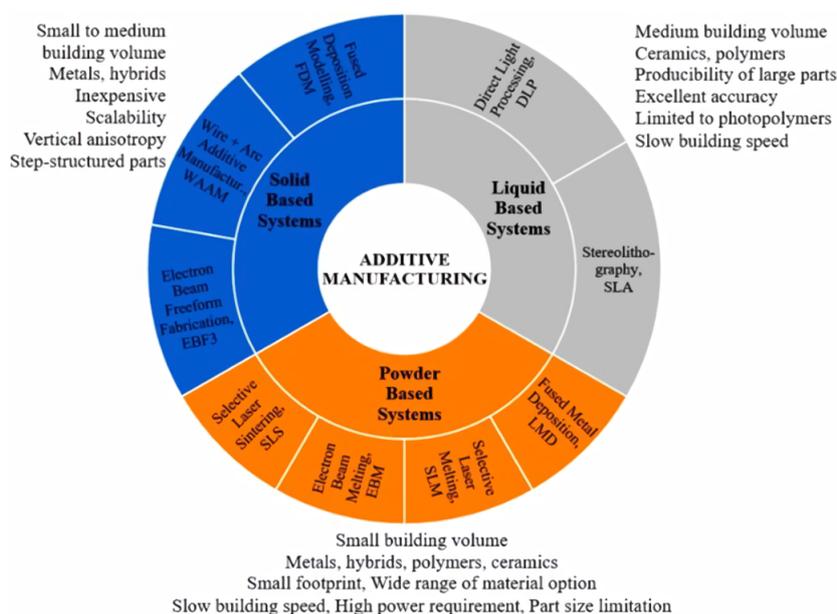


Figura 1.5: Classificazione generale dei processi di additive manufacturing.[5]

1.2.1 Tipi di processi di additive manufacturing

I processi di AM attualmente disponibili in commercio sono molto diversi tra di loro, ognuno dei quali ha i suoi vantaggi e limiti oltre ad una maggiore applicazione per un particolare settore industriale e/o per uno specifico materiale. Le tecnologie di AM possono essere classificate nelle seguenti categorie di processo [4]:

- o Fusione del letto di polvere (selective laser sintering, selective laser melting, electron beam melting): il processo di stampa prevede la fusione controllata di un letto di

polvere polimerica in zone ben definite dal modello CAD 3D del pezzo che si vuole ottenere. La fusione viene effettuata mediante irradiazione laser.

- Directed energy deposition: in questa tecnica un fascio di elettroni o un laser è utilizzato come fonte di energia per portare a fusione il materiale di stampa. A differenza di una tecnica a letto di polvere, non è presente alcun letto di polvere. Solitamente questa tecnica è utilizzata per la produzione di superleghe ad alte prestazioni.[2]
- Estrusione di materiale (fused deposition modeling, fused filament fabrication, 3D bioprinting): in questa tecnica (utilizzata spesso per i polimeri) un filamento di materiale termoplastico, riscaldato da un ugello fino al raggiungimento di uno stato semi-liquido, viene estruso e depositato sulla piattaforma di stampa con lo scopo di realizzare un oggetto tridimensionale.
- Getto di materiale (inkjet printing): questa tecnica, applicata principalmente ai materiali ceramici, permette di ottenere oggetti 3D a partire da una sospensione ceramica stabile. La sospensione viene depositata sulla piattaforma di stampa da un apposito ugello sotto forma di goccioline, al fine di formare un modello tridimensionale continuo.[2]
- Laminazione di fogli (laminated object manufacturing, ultrasonic additive manufacturing): questa tecnica si basa sul taglio e sulla laminazione di fogli o rotoli di materiale. I vari strati vengono tagliati con precisione da una fresa meccanica o un laser e vengono successivamente saldati insieme.[2]
- Fotopolimerizzazione (stereolithography, digital light processing, two-photon polymerization): questa tecnica prevede la polimerizzazione controllata del materiale monomero mediante esposizione a raggi UV o fotoni. In funzione di un modello CAD 3D l'esposizione avviene in zone ben definite della piattaforma di stampa. Con questa tecnica vengono solitamente stampate resine polimeriche in grado di reticolare durante l'esposizione.

I metodi di AM, applicati ai materiali polimerici, risultano essere i più maturi essendo stati i primi processi ad essere utilizzati. I polimeri superano tutte le altre categorie di materiali in termini di materiali utilizzati in un anno. Tra di essi sono presenti polimeri termoplastici, termoindurenti, elastomeri, idrogel, miscele polimeriche, sistemi biologici e compositi a base polimerica. Questi materiali sono ampiamente usati per la “rapid prototyping” e svolgono un ruolo di primaria importanza nell’avanzamento della stampa 3D per materiali multifunzionali e multifase.[4]

In Figura 1.6 sono riportati visivamente alcuni esempi di processi di AM, nella successiva sezione 1.3 verrà approfondita la tecnica con cui verranno stampati i biopolimeri nell’ambito del presente lavoro di tesi: la stampa a letto di polvere SLS.

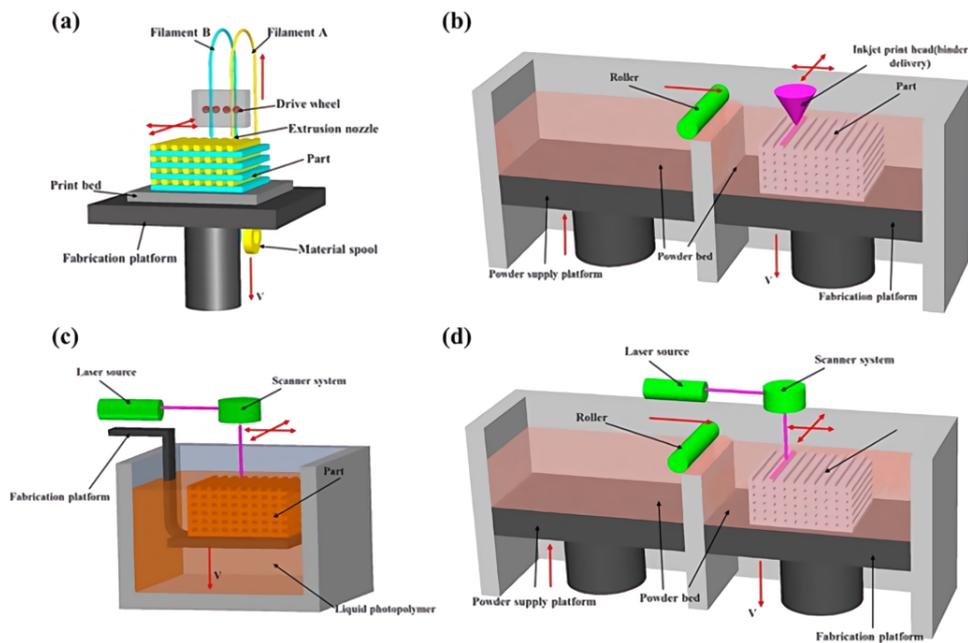


Figura 1.6: Schematizzazione di quattro metodi principali di produzione di AM: (a) stampa mediante estrusione di un filamento; (b) stampa a getto d'inchiostro; (c) stereolitografia; (d) stampa con fusione del letto di polvere.[2]

1.3 Selective Laser Sintering (SLS)

1.3.1 Introduzione SLS

I processi di fusione a letto di polvere (SLS) sono una famiglia di tecnologie di produzione additiva molto utilizzata in grado di produrre parti tridimensionali (3D) che mostrano una complessità geometrica senza precedenti e buone proprietà meccaniche.[6]

Per riassumere il processo in maniera semplificata possiamo distinguere i seguenti passaggi [6]:

1. deposizione strato per strato di particelle di polvere polimerica;
2. applicazione di un raggio laser per fondere la polvere in un'area localmente ristretta dello strato corrente secondo un design programmato (modello CAD 3D);
3. solidificazione finale.

Grazie alla sua precisione costruttiva, all'elevata produttività per oggetti su richiesta e alle buone proprietà meccaniche, la sinterizzazione laser selettiva delle materie plastiche mostra un'eccellente capacità di produrre prodotti finali per una gran parte delle applicazioni industriali. Le parti polimeriche e composite con geometria complessa possono essere fabbricate senza l'uso di supporti o stampi, rendendo l'SLS un'alternativa economica ad altre tecnologie.[6] Questi vantaggi hanno favorito l'utilizzo dell'SLS in diversi contesti, dai prototipi alla fabbricazione di ricambi e piccole serie in ambito automotive e aerospaziale, alle protesi per applicazioni biomedicali.[6]

1.3.2 Fasi del processo di stampa

Il processo di stampa SLS è costituito essenzialmente da tre fasi principali: la fase di riscaldamento, quella di costruzione e infine la fase di raffreddamento.

I materiali termoplastici rammolliscono o fondono se sottoposti a riscaldamento e solidificano a seguito di raffreddamento. Questa caratteristica peculiare dei polimeri termoplastici consente di rimodellarli e riciclarli, anche diverse volte. I materiali polimerici termoplastici sono ulteriormente classificati in termoplastici amorfi e semicristallini. I materiali termoplastici amorfi come il polistirene (PS) o il policarbonato (PC) hanno catene molecolari disposte in modo casuale che conferiscono maggiore flessibilità al materiale. Hanno temperature di transizione vetrosa (T_g) al di sopra delle quali rammolliscono lentamente e passano in uno stato vetroso. I polimeri amorfi non hanno una temperatura di fusione definita (T_m).[1] Al contrario, i termoplastici semicristallini hanno sia una T_m che una T_g che corrispondono rispettivamente ai domini cristallini e amorfi. La viscosità di un termoplastico semicristallino diminuisce rapidamente quando si passa dalla fase solida vetrosa a quella liquida viscosa quando il polimero è riscaldato al di sopra del valore di T_m . [1] Un tipico profilo di temperatura per il processo SLS è mostrato nella Figura 1.7. Nella fase di riscaldamento (Zona A), il letto di polvere viene preriscaldato a una temperatura predefinita, denominata temperatura del letto di polvere (T_b), che viene mantenuta durante l'intero processo di stampa. L'energia necessaria per raggiungere questa condizione isoterma è solitamente ottenuta attraverso l'irradiazione continua mediante una o

più lampade IR e/o resistenze riscaldanti. Nella fase di stampa (Zona B), uno strato di polvere alla volta viene distribuito uniformemente sulla piattaforma presente all'interno del sistema di stampa. Un laser posizionato all'interno della stampante va ad irradiare lo strato di polvere e ne innalza la temperatura in maniera localizzata fornendo l'energia necessaria per fondere selettivamente i grani polimerici.[6]

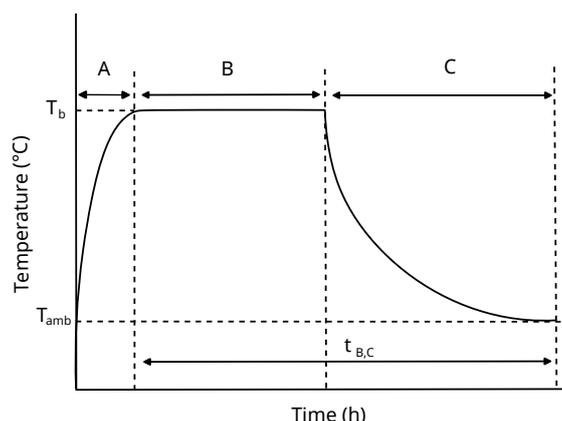


Figura 1.7: Rappresentazione schematica del profilo di temperatura in un processo SLS.[6]

Come appena descritto, dopo l'esposizione al laser, le polveri termoplastiche amorfe e semicristalline vengono trasformate riscaldandole al di sopra dei loro valori T_g e T_m . Dopo un rammollimento iniziale del materiale, due particelle polimeriche adiacenti formano un collo nella superficie di contatto. Successivamente, il collo cresce mentre l'interfaccia intermedia liquido-aria scompare sotto l'azione della tensione superficiale. Il doppietto di particelle si trasforma gradualmente in una singola sfera. Il processo appena descritto viene denominato "coalescenza" delle particelle.[1]

Dopo il passaggio del fascio laser, ogni singolo strato di materiale si solidifica tornando alla temperatura T_b , garantendo così il legame tra le particelle adiacenti.

Una volta terminata la fase di stampa dell'oggetto definito, la temperatura della camera della stampante viene portata nuovamente a temperatura ambiente.[6]

Durante il processo SLS le polveri polimeriche, precedentemente preriscaldati alla temperatura del letto T_b , vengono portati il più vicino possibile alla temperatura di fusione T_m per i polimeri semicristallini o alla temperatura di transizione vetrosa T_g per polimeri amorfi, in modo tale da abbassare l'energia del laser necessaria per fonderli o sinterizzarli. Tuttavia, per un polimero semicristallino, il valore di T_b non deve essere superiore alla sua temperatura T_m , per evitare la fusione prematura delle particelle di polvere polimerica.[1] Il preriscaldamento del letto di polvere serve anche a ridurre il gradiente di temperatura tra le regioni sinterizzate e non sinterizzate, mitigando così il ritiro non uniforme delle parti sinterizzate, specialmente lungo i bordi del pezzo stampato. Per un polimero semicristallino, il controllo della temperatura del letto di polvere è particolarmente importante per sopprimere la cristallizzazione del fuso il più a lungo possibile poiché, se avvenisse in maniera prematura, porterebbe a deformazioni e distorsioni parziali.[1]

Per un polimero semicristallino, la temperatura T_b deve essere mantenuta tra la temperatura di cristallizzazione e quella di fusione. Questa regione termodinamica metastabile di un polimero fuso è definita "finestra di sinterizzazione", ed è un parametro critico da considerare nei processi di stampa per i polimeri semicristallini.[1] La finestra di sinterizzazione è normalmente caratterizzata attraverso la calorimetria a scansione differenziale (DSC) come mostrato in Figura 1.8.

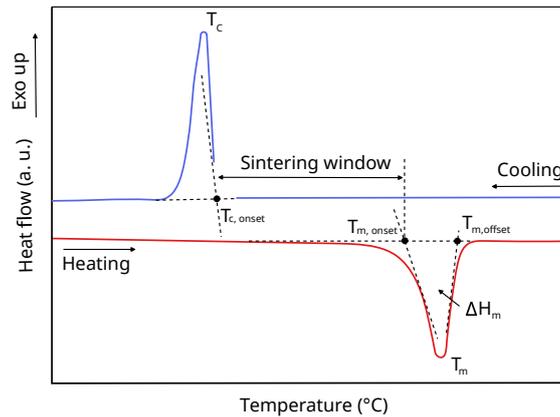


Figura 1.8: Curva DSC di un polimero e i parametri per valutarne la finestra di sinterizzazione.[1]

Nonostante l'apparente semplicità della tecnica SLS, i fenomeni fisici coinvolti nel processo sono vari e complessi, quali diffusione termica della polvere, interazione tra raggio laser e letto di polvere, fusione del polimero, coalescenza della polvere fusa e la sua densificazione, cristallizzazione del polimero e ritiro. Questi fenomeni, inoltre, si estendono su diverse scale di tempo e spazio.[6]

La qualità delle parti sinterizzate è fortemente influenzata da vari parametri di processo e caratteristiche specifiche del materiale: diametro del raggio laser, velocità di scansione, spessore dello strato, metodo di diffusione della polvere, temperatura del letto di polvere, tipo di polimero e distribuzione delle dimensioni della polvere.[6]

1.3.3 Fenomeni e fattori presenti nella stampa SLS

Come accennato in precedenza, diversi fenomeni fisici sono coinvolti durante la fabbricazione di componenti polimerici attraverso SLS. Questi fenomeni possono essere definiti in funzione dei loro regimi temporali caratteristici:

- Movimento del laser e irradiazione ($10^2 \mu s$);

L'interazione tra il raggio laser e il letto di polvere polimerica è il punto di partenza del processo di sinterizzazione laser. Infatti, il laser eroga selettivamente sulla superficie del letto di polvere un'enorme quantità di energia in un tempo molto breve

per fondere i grani polimerici della polvere. L'interazione fascio-materia dipende fortemente: dalla lunghezza d'onda del laser, dalla composizione chimica delle polveri polimeriche e dalla distribuzione granulometrica. Tutti questi aspetti definiscono le proprietà ottiche del materiale. Le macchine SLS utilizzano tipicamente un laser CO_2 , che hanno una lunghezza d'onda di $10,6 \mu\text{m}$, perché i polimeri mostrano alti tassi di assorbimento a lunghezze d'onda elevate. La sorgente di CO_2 eccita i modi vibrazionali di diversi segmenti della macromolecola polimerica, che vengono trasformati in energia termica.[6]

L'intensità del fascio laser fornita viene assorbita, trasmessa e diffusa con dispersione multipla all'interno del mezzo granulare, che ha una dimensione vicina alla lunghezza d'onda del laser. In un processo di sinterizzazione sono molto rilevanti sia le caratteristiche di assorbimento delle polveri polimeriche alla specifica lunghezza d'onda laser adottata (nota come assorbanza), sia l'attenuazione dell'energia laser nella direzione di profondità del letto di polvere (nota come coefficiente di attenuazione). Queste proprietà, infatti, influenzano: la conversione dell'energia ottica erogata dal laser in energia termica, la profondità di penetrazione del fascio e quindi le dimensioni delle zone fuse.[6].

Il laser interagisce con le polveri polimeriche in tre modi: riflessione, assorbimento e trasmissione. L'effetto netto di questi componenti è complesso, poiché solo una parte del raggio incidente viene assorbita dalla superficie esterna. Gli altri raggi vengono ripetutamente riflessi a causa del carattere particellare del letto di polvere. I raggi riflessi si propagano liberamente verso la superficie o interagiscono con altre particelle di polvere presenti sulla loro strada. La porzione di radiazione che viene assorbita e trasmessa attraverso una singola particella dipende dall'assorbimento del materiale polimerico stesso.[6]

Alcuni scienziati hanno sviluppato un modello di ray-tracing, utilizzando il metodo Monte Carlo e la teoria dello scattering Mie, per simulare il trasferimento di calore radiativo dovuto al riscaldamento localizzato di un mezzo granulare (cioè un letto di polvere metallica o polimerica) da parte di un raggio laser focalizzato. Lo studio ha descritto accuratamente la diffusione dei fotoni e la sua influenza sulla distribuzione dell'energia radiativa all'interno di un letto di polvere polimerica.[6]

Senza considerare i fenomeni di scattering, tutti i fotoni propagano longitudinalmente lungo l'area del raggio laser, come illustrato nella Figura 1.10a. Tuttavia, durante il processo SLS, i fotoni cambiano casualmente la loro direzione di propagazione a causa di molteplici riflessioni all'interno del letto di polvere. Ciò ha portato a due conseguenze fisiche: l'area di distribuzione dei fotoni era più ampia rispetto al diametro del raggio laser (Figura 1.10b); la maggior parte dell'intensità laser assorbita è concentrata vicino alla superficie (Figura 1.10b). Pertanto, la zona fusa era più grande in superficie rispetto alla parte inferiore di uno strato.[6]

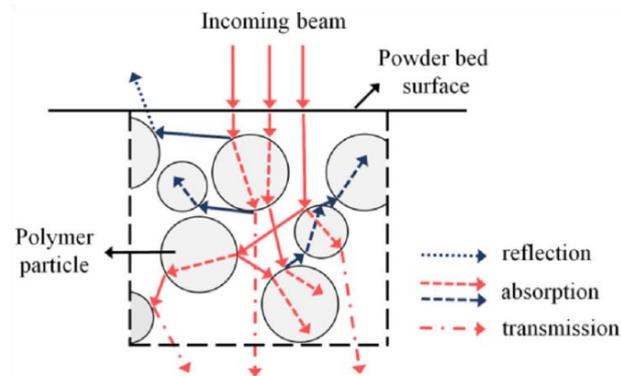


Figura 1.9: Rappresentazione grafica dell'interazione del raggio laser con il letto di polvere, con molteplici eventi di riflessione/assorbimento.[6]

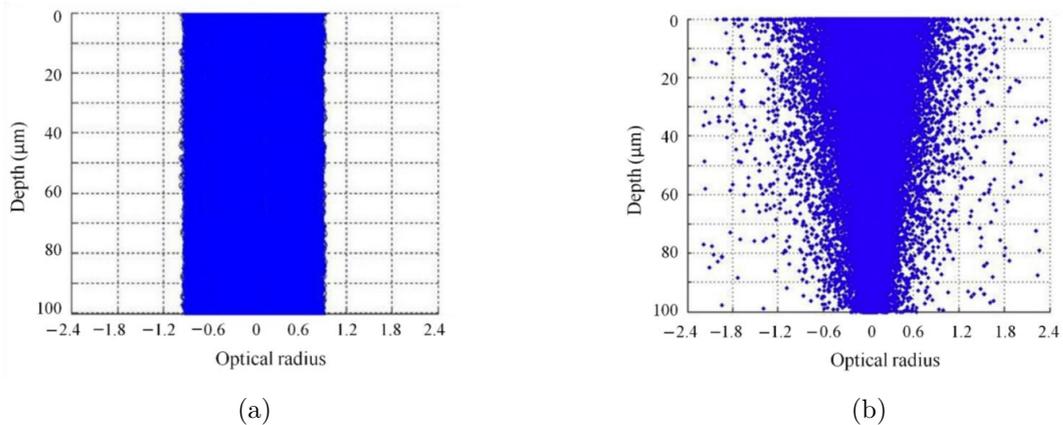


Figura 1.10: Risultati della simulazione della propagazione dei fotoni all'interno di un letto di polvere polimerica: (a) modello radiativo senza dispersione; b) Metodo Monte Carlo con scattering.[6]

- Diffusione termica (10^2 ms);

I fenomeni di diffusione termica governano la formazione e la dinamica della zona portata a fusione, che si forma quando il raggio laser fornisce l'energia per fondere selettivamente il letto di polvere; questi fenomeni sono legati sia ai parametri di processo che alle proprietà termofisiche del polimero. Una buona comprensione delle caratteristiche della zona fusa, definita "melt pool", è importante per comprendere al meglio il processo di trasformazione allo stato fuso del polimero. Un gran numero di studi si sono concentrati sulla dinamica della formazione del "melt pool", utilizzando sia approcci numerici che la valutazione dei risultati sperimentali, studiando le caratteristiche del "pool di fusione" in funzione della variazione dei parametri di processo quali la densità di energia del fascio laser e la velocità di movimentazione.[6]

- Flusso viscoso polimerico e coalescenza delle particelle (10^1 s);

Il moto viscoso è la principale forza motrice dei fenomeni di consolidamento che avvengono nella sinterizzazione laser selettiva. In tutti i modelli numerici che sono stati proposti, la viscosità a sforzo di taglio nullo "zero-shear" è stata la quantità che più ha influenzato il tasso di coalescenza. Per questo motivo, è importante comprendere e valutare la viscosità nelle condizioni che si verificano durante la sinterizzazione laser selettiva. La viscosità deve mostrare valori bassi al fine di fornire un'elevata fluidità alle particelle fuse e di completare il consolidamento delle particelle.[6]

- Spargimento di polvere ($1-10^1$ s);

Durante il processo SLS, la polvere polimerica viene distribuita strato per strato da una lama o da un rullo che deposita una quantità fissa di polvere, teoricamente senza applicare alcuna pressione esterna. La fase di spargimento della polvere è molto importante perché influenza notevolmente la qualità dello strato di polvere in termini di densità e omogeneità; inoltre, il metodo di deposizione determina le possibili forze esercitate sulla parte solidificata sottostante.[6] Uno dei principali fattori che devono essere considerati quando si indaga sul processo di spargimento della polvere è la geometria dello spargitore. Generalmente, vengono utilizzati due tipi di sistemi di spargimento: mediante un rullo o con una lama. Alcuni ricercatori hanno riferito che l'uso di un rullo era consigliabile rispetto a quello di una lama, perché il primo poteva produrre uno strato di polvere di qualità superiore.[6] Ciò era dovuto al fatto che il rullo mostrava un'area di contatto più alta, favorendo un progressivo arrangiamento delle particelle durante la fase di diffusione. Al contrario, la lama ha mostrato un'interazione limitata con le particelle. Sulla base di queste considerazioni si è dimostrato che un'ottimizzazione della geometria del profilo della lama in termini di larghezza, altezza e forma potrebbe migliorare significativamente la qualità del letto di polvere.[6]

- Solidificazione / cristallizzazione (10^1 min).

La formazione di ogni strato è completata dal raffreddamento del fuso fino temperatura della camera T_b , che è superiore a quella della cristallizzazione del polimero. È necessario considerare che quando il laser fornisce localmente l'energia per fondere una regione selezionata del letto di polvere, l'elevata entalpia di fusione e la bassa

conduttività termica del polimero evitano la fusione delle particelle di polvere circostanti.[6] Il processo di raffreddamento del fuso risulta essere quello che coinvolge un arco temporale più ampio ed è fondamentale in quanto influenza in maniera diretta la qualità dei prodotti finali in termini di precisione dimensionale, densità e presenza di difetti.[6]

Durante il processo SLS, il letto di polvere viene riscaldato a una temperatura fissa, di solito in un intervallo tra il punto di cristallizzazione e quello di fusione, al fine di ridurre lo sviluppo di sollecitazioni nei campioni costruiti. Pertanto, le proprietà del flusso devono essere valutate non solo a temperatura ambiente ma anche in condizioni di processo efficaci.[6]

Durante il processo SLS, solo una parte della polvere nella camera di costruzione viene utilizzata per essere stampata essendo irradiata in maniera selettiva. Una quantità significativa di polvere rimane quindi nella camera e può essere riutilizzata nelle successive procedure di costruzione, sebbene con le dovute precauzioni in quanto questa frazione è sottoposta a un carico termico prolungato, che rappresenta una fonte di degradazione. Questa degradazione termo-ossidativa di solito provoca la scissione della catena polimerica e la diminuzione delle temperature di fusione e della viscosità allo stato fuso.[3]

Il crescente interesse, per la tecnologia di sinterizzazione laser selettiva sia della comunità scientifica che industriale, favorisce il continuo sviluppo di questo processo. La richiesta di nuovi materiali da lavorare con la stampa SLS è sicuramente una delle questioni più importanti e, allo stesso tempo, più critiche che devono essere affrontate. Ciò comporta l'introduzione sul mercato di nuovi polimeri adatti ad essere lavorati con questa tecnologia. Infatti, alcuni polimeri semicristallini come il polipropilene (PP) e il polietilene (PE) trovano numerose applicazioni in diversi campi come l'ingegneria, il packaging e il medicale; tuttavia, la loro lavorabilità nei processi di stampa SLS richiede ulteriori indagini per essere ottimizzata.[6] Inoltre, l'uso di una fase di rinforzo, che può aumentare significativamente le proprietà dei materiali disponibili, è un approccio promettente per aumentare il mercato della stampa SLS. Quando una fase secondaria viene introdotta in una polvere polimerica, la complessità dei fenomeni fisici aumenta drasticamente e gli approcci precedentemente descritti devono essere ottimizzati e migliorati. Sebbene siano già stati compiuti sforzi in tal senso, tuttavia, sono necessarie ulteriori indagini per comprendere appieno il comportamento di un materiale rinforzato.[6]

1.3.4 Caratteristiche della polvere per la stampa

La caratterizzazione di una polvere per la stampa SLS, dal punto di vista della determinazione della distribuzione granulometrica (PSD) e l'analisi della forma delle particelle, costituisce una pratica standard sempre eseguita prima della realizzazione di un oggetto 3D tramite stampa SLS. Sia la PSD che l'analisi morfologica SEM svolgono un ruolo cruciale nella scorrevolezza del materiale di partenza. Le particelle dovrebbero avere una geometria tale da formare in maniera agevole uno strato sottile e, allo stesso tempo, queste particelle dovrebbero presentare anche dimensioni adeguate in modo da poter essere fuse una volta applicato il raggio laser.[6]

La caratterizzazione della forma delle particelle viene generalmente eseguita mediante l'analisi di immagini, ottenute utilizzando un microscopio ottico, un microscopio elettronico a scansione o una micro-tomografia a raggi X. È comunemente accettato dalla comunità scientifica che le particelle sferiche siano le più adatte per il processo SLS perché portano a massimizzare la densità e la scorrevolezza del letto di polvere.[6] Al fine di massimizzare la densità del letto di polvere e ottenere componenti completamente densi, è necessaria, oltre ad una forma sferica, un'adeguata distribuzione dimensionale. La sinterizzazione laser selettiva prevede generalmente la deposizione di uno strato di polvere con uno spessore di circa 100-150 μm . Alcuni ricercatori hanno riportato che, per essere sicuri che la fusione della polvere sia avvenuta grazie all'interazione diretta tra il raggio laser e le particelle e non come conseguenza della conduzione del calore particella-particella, lo spessore dello strato dovrebbe essere comparabile alla dimensione granulometrica della polvere.[6] Tuttavia, la letteratura evidenzia controversie per quanto riguarda la distribuzione ottimale delle dimensioni delle particelle. Alcuni studi affermano che la dimensione ottimale delle particelle per le polveri da usare con stampanti SLS debba essere compresa tra 45 μm e 90 μm , con una distribuzione dimensionale ristretta.[6] Al contrario altri riportano che le particelle con una dimensione compresa tra 10 μm e 150 μm erano preferite per la stampa SLS, perché la granulometria media deve essere leggermente più piccola rispetto allo spessore dello strato.[6] Vale la pena notare che le particelle con dimensioni differenti hanno mostrato un comportamento diverso durante la sinterizzazione laser: le particelle più grandi si sono fuse più lentamente rispetto a quelle più piccole. Inoltre, quando si utilizza una polvere con un'ampia distribuzione dimensionale, l'ottimizzazione dei parametri di processo richiede particolare attenzione.[6]

I metodi per andare a produrre polvere polimerica con dimensione granulometrica adeguata sono disparati e portano alla formazione di polvere con caratteristiche completamente diversa; alcuni esempi di processo saranno presentati nella sezione 1.4.

1.4 Metodi di produzione della polvere per SLS

Sono presentati di seguito quattro metodi alternativi per produrre polvere polimerica con taglia granulometrica adeguata per applicazioni in SLS. Nel caso della macinazione meccanica le polveri con forma irregolare ottenute saranno ottimizzate a livello di prestazioni grazie ad un processo a valle della riduzione della taglia con metodi atti a variare la forma delle particelle. Con questo processo si cercherà di ottenere particelle sferiche con dimensione inferiore ai 100 μm .

1.4.1 Macinazione umida e reattore downer

Questo metodo viene caratterizzato da due fasi distinte: nella prima le particelle polimeriche di dimensioni micrometriche sono prodotte con un metodo di macinazione a umido. Nella seconda fase invece, utilizzando un reattore downer riscaldato, le particelle di forma irregolare, ottenute per comminazione, sono arrotondate e assumono una forma sferica. La macinazione a umido viene solitamente eseguita utilizzando un mulino a fluido, mentre

come materiale di fresatura sono utilizzate particelle millimetriche di ZrO_2 stabilizzate con Ittria.[7]

Il funzionamento del reattore downer può essere semplificato in tre differenti fasi [7]:

- Le particelle polimeriche di forma irregolare ottenute dalla precedente macinazione dei granuli vengono inserite in un flusso di gas, solitamente azoto, per formare un aerosol di particelle polimeriche. L'azoto oltre a essere utilizzato come gas di trasporto (essendo inerte si evita la degradazione ossidativa del polimero) ha anche funzione di guaina protettiva del sistema.
- L'aerosol entra quindi nella seconda zona del reattore dotato di un sistema di riscaldamento a tre stadi, con uno specifico gradiente di temperatura. I polimeri in questa zona del reattore subiscono un processo di riscaldamento progressivo fino a raggiungere la fusione. Dopodiché le particelle modificano la loro forma fino a raggiungere una maggiore sfericità. Arrivando nella parte più bassa del reattore le particelle vengono raffreddate in maniera graduale fino a raggiungere la temperatura ambiente e la completa solidificazione.
- All'uscita del reattore le particelle arrotondate sono raccolte e separate con un'apposita membrana che presenta pori con diametro di $0,2 \mu\text{m}$.

In Figura 1.11 viene riportato un esempio di reattore downer verticale.

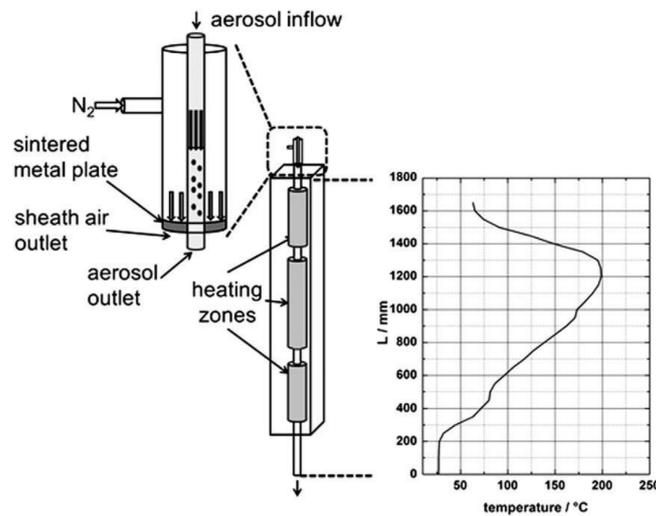


Figura 1.11: Reattore downer.[7]

1.4.2 Macinazione criogenica e successivo rivestimento delle particelle di polvere

La macinazione criogenica è un metodo efficiente per preparare polveri su larga scala a partire da polimeri ed è compatibile teoricamente con qualsiasi materiale termoplastico e

i loro compositi o miscele. In questo tipo di processo, i granuli polimerici vengono raffreddati al di sotto della temperatura di fragilità utilizzando azoto liquido e sono sottoposti a violenti impatti meccanici. I pellet polimerici così ottenuti presentano una significativa riduzione delle dimensioni, da alcuni millimetri a diverse decine di micron e si trasformano in polveri fini.[8]

Sebbene si ottenga una riduzione media della taglia delle particelle, queste polveri di solito hanno forme piuttosto irregolari con spigoli vivi e una distribuzione inadeguata delle dimensioni, con conseguente scarsa scorrevolezza, deposizione di polvere disomogenea, bassa densità di impaccamento del letto di polvere e un comportamento di sinterizzazione sfavorevole (i materiali stampati presentano alte porosità).[8] Un altro motivo importante che causa scarsa scorrevolezza è l'effetto elettrostatico dovuto all'attrito tra le particelle. Per sopperire a tali inconvenienti sono tre i percorsi possibili: il primo è l'utilizzo di varie tecnologie che modificano la forma delle particelle grazie ad un processo di arrotondamento, come la macinazione a umido con un reattore downer. Il secondo metodo per migliorare la scorrevolezza delle particelle prevede il rivestimento a secco o la miscelazione di polveri con nanoparticelle o microparticelle.[8] Solitamente si usano nanoparticelle di silice o microsfele di vetro. L'aggiunta di queste cariche facilita lo scorrimento reciproco delle particelle di polvere polimerica, riducendo la forza coesiva della polvere stessa. L'aggiunta dell'1% in peso di particelle carbon black, silice o particelle miste non influisce in modo significativo sul comportamento di fusione e sulla coalescenza delle polveri. Tuttavia, un'alta concentrazione di particelle di rivestimento ($> 1\%$ in peso) ritarda significativamente il processo di diffusione e coalescenza delle polveri. L'aggiunta di nanoparticelle di carbon black è prevista per ridurre significativamente la riflettanza delle polveri, in modo tale da incrementare le proprietà di assorbimento del fascio laser della stampante SLS. Il terzo metodo prevede l'aggiunta di agenti antistatici a basso peso molecolare come il glicerolo mono stearato.[8]

1.4.3 Dissoluzione e precipitazione

La maggior parte delle polveri polimeriche per la stampa SLS disponibili in commercio, sono prodotte con un metodo di dissoluzione-precipitazione in solvente. Il principio di base del processo è la dissoluzione di un polimero in un solvente moderato seguito da una separazione di fase liquido-liquido (LLPS), nucleazione di goccioline, crescita e infine, precipitazione.[9] A scopo illustrativo, un diagramma di fase semplificato per un sistema binario polimero-solvente è illustrato in Figura 1.12. Il polimero si dissolve completamente nel solvente al di sopra della temperatura di solubilità del polimero, cioè si ottiene un sistema omogeneo. Al raffreddamento della soluzione, si raggiunge un divario di miscibilità. Qui si verifica la separazione di fase, cioè si forma un sistema disperso liquido-liquido. Quando la temperatura del sistema viene ulteriormente ridotta, il polimero precipita all'interno delle goccioline a causa dell'elevata concentrazione. La dimensione delle particelle precipitate risultanti dipende dalla taglia delle goccioline. In condizioni diluite la dimensione delle particelle è nota per aumentare con l'aumentare della concentrazione di polimero. Le temperature caratteristiche che permettono questo processo dipendono dal tipo di solvente, dal tipo di polimero e dalla sua concentrazione.[9]

Un approccio alternativo prevede, una volta disciolto il polimero in un solvente moderato,

di far precipitare il polimero andando ad aggiungere goccia-goccia la soluzione polimero-solvente in una soluzione precipitante sotto agitazione. Il solvente scelto evapora nelle specifiche condizioni di temperatura della reazione e al termine del processo, dopo aver eliminato la soluzione precipitante, sono ottenute microparticelle sferiche.

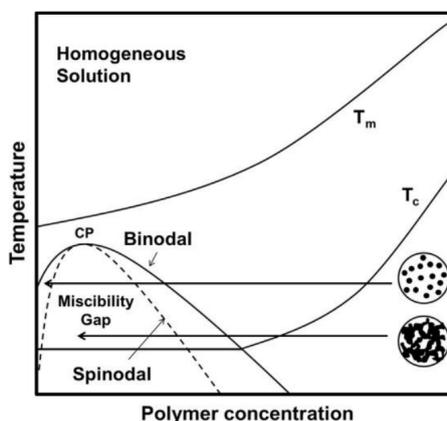


Figura 1.12: Diagramma di fase semplificato per un sistema binario polimero-solvente.[9]

1.4.4 Emulsione allo stato fuso

La polvere prodotta tramite “melt emulsification” è ottenuta grazie ad un processo di estrusione continua. Il polimero di interesse viene miscelato con il PEG (glicole polietileno), creando un'emulsione di goccioline sferiche di polimero in una matrice. Il polimero utilizzato deve necessariamente essere immiscibile con il PEG e deve permettere la formazione di un'emulsione. La polvere può quindi essere estratta dalla matrice dopo aver sciolto il PEG in acqua.[10]

I parametri che regolano l'estrusione sono impostati per ottimizzare le dimensioni e la resa delle particelle di polvere. Alcuni ricercatori sono riusciti ad ottenere buoni risultati utilizzando una miscela PBT (polibutilene tereftalato) e PEG. A seguito delle analisi di caratterizzazione sulla polvere si è riscontrato che il 79 % in volume delle particelle rientrava in un intervallo di 10-100 μm . Grazie alla sua forma sferica, la polvere ha mostrato un'eccellente scorrevolezza e densità di impaccamento. Le parti stampate, tuttavia, presentavano proprietà meccaniche inferiori ai campioni stampati a iniezione. La ragione principale risiede nel fatto che il PBT è soggetto a degradazione termica e idrolisi durante il processo di produzione della polvere.[10]

Il processo di “melt emulsification” in generale è un processo adatto a produrre una grande varietà di polveri per SLS con eccezionale scorrevolezza. Il vantaggio di questo tipo di processo è la completa assenza di solventi organici e l'utilizzo di sole apparecchiature elementari per la lavorazione dei polimeri. È già possibile produrre quantità ragionevoli di polvere che consentono prove di sinterizzazione laser utilizzando un estrusore mono-vite convenzionale su scala di laboratorio.[10]

In un'emulsione, l'equilibrio tra rottura e coalescenza governa la dimensione media delle

goccioline. Per un sistema sottoposto a sforzi di taglio, la rottura delle goccioline dipende dalla velocità di taglio e dalla viscosità relativa delle due fasi. Allo stesso tempo la coalescenza è principalmente governata dalla tensione interfacciale, che determina la probabilità di ricombinazione di due goccioline in collisione. Un sistema costituito da materiali non newtoniani, che fluiscono in un campo di taglio non uniforme in un ampio intervallo di temperature (come nel caso di un tipico estrusore) non può essere descritto da modelli semplici. Difficilmente è possibile andare a descrivere la dimensione delle goccioline in funzione dei parametri del processo di estrusione.[10] Ogni sistema indagato deve essere messo a punto in maniera autonoma per risultare produttivo al fine di ottenere un risultato favorevole. Dopo l'ottimizzazione delle impostazioni dell'estrusore e del rapporto di miscelazione, la polvere è estratta dall'estruso attraverso una serie di fasi di lavaggio, asciugatura ed è sottoposta a una vagliatura per separare le particelle con dimensione differente. Questi passaggi sono schematizzati in Figura 1.13.

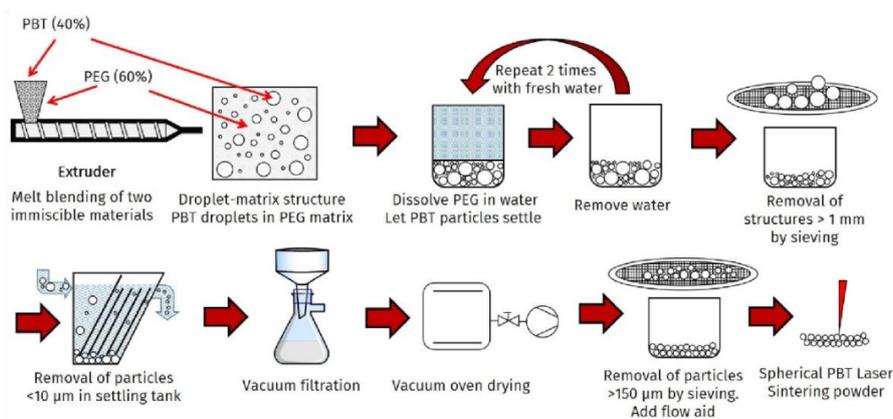


Figura 1.13: Schematizzazione del processo di produzione delle polveri mediante "melt emulsification".[10]

Capitolo 2

BIOPOLIMERI

2.1 Introduzione biopolimeri

2.1.1 Dalla nascita dei polimeri all'introduzione delle bioplastiche

L'espansione dell'industria dei biopolimeri ha prodotto non solo molti prodotti per lo svolgimento di diverse attività e in campi di applicazione molto vari, ma anche una grande quantità di rifiuti di plastica difficili da smaltire. Le materie plastiche sono polimeri che vengono sintetizzati chimicamente da prodotti petroliferi che contengono lunghe catene di monomeri e che hanno eccellenti proprietà in termini di flessibilità, longevità, leggerezza e basso costo.

L'industria delle materie plastiche ormai esiste da 60-70 anni. La plastica è stata inventata nel 1860, ma fino al 1920 non è stata prodotta per uso commerciale. Nel 1940, la sua produzione esplose, rendendola una delle industrie in più rapida crescita al mondo. Le materie plastiche si sono espanse con un tasso medio annuo dell'8,7% dal 1950 fino al 2012, passando da 1,7 milioni di tonnellate a quasi 300 milioni di tonnellate. Nel 2015, la plastica mondiale è aumentata a 8,3 miliardi di tonnellate e ha prodotto fino al 76% di rifiuti di plastica. Nel 2018 il tasso di crescita annuale è stato dell'8,4%. Si stima che si raggiungerà i 500 milioni di tonnellate annuali nel 2025.[11]

Sebbene il mercato e la produzione delle materie plastiche continui ad aumentare, molti aspetti negativi sono connessi al loro vasto impiego. Si stima che il 60% del totale della plastica prodotta "entra nell'ambiente" come rifiuto. Dati recenti hanno rivelato che l'aumento dell'uso di materie plastiche nel settore domestico e nel settore industriale, raggiungendo le 400 Mt/anno, pone nuove serie preoccupazioni, principalmente per il loro smaltimento, la contaminazione ambientale, la tossicità per l'ecosistema e la salute umana.[11]

Le plastiche sintetiche hanno prodotto una grande frazione di rifiuti che sono entrati a far parte dell'habitat naturale e sono considerate inquinanti emergenti con un impatto significativo sull'ambiente a causa: della loro grande concentrazione, della distribuzione diffusa e delle proprietà non biodegradabili. Esistono prove significative dell'inquinamento

da plastica nell'ecosistema acquatico, comprese le isole di plastica e le microplastiche.[11] I materiali usa e getta rappresentano oltre un terzo dell'attuale produzione di plastica, con conseguenti sprechi e conseguenti emissioni di plastica nell'ambiente. Polimeri non biodegradabili, quali polietilene (PE), polipropilene (PP) e polietilene tereftalato (PET), dominano il mercato degli imballaggi grazie alle loro buone proprietà fisiche e meccaniche. Lo smaltimento delle plastiche sintetiche fornisce un ulteriore contributo alle emissioni nell'atmosfera di anidride carbonica, che concorre al riscaldamento globale. La forma più evidente di inquinamento associata agli imballaggi sono le discariche. Le materie plastiche sono molto resistenti e quindi rimangono nell'ambiente per lungo tempo dopo che sono state usate e scartate, soprattutto nel caso in cui siano al riparo dalla luce solare.[11]

Per andare a sopperire a queste problematiche ambientali sono stati sviluppati negli ultimi anni nuovi materiali polimerici definiti "biopolimeri" con caratteristiche specifiche per permettere di essere assimilati in maniera agevole dall'ambiente e senza risultare inquinanti. Tuttavia, nonostante il crescente interesse del mercato per questi materiali, esiste ancora una certa confusione per quanto riguarda la definizione di "biopolimero". Ciò può determinare incomprensioni ed errori nella valutazione [12]:

- dei dati statistici,
- delle prospettive di mercato,
- delle normative dal punto di vista legislativo.

Nella sezione 2.1.3 verranno spiegate in maniera approfondita la definizione e le norme relative alla biodegradabilità dei materiali polimerici per chiarire al meglio questi concetti. Un'alternativa ai materiali biopolimerici, soprattutto nell'ambito del packaging, allo scopo di ridurre l'inquinamento e i volumi di plastica presenti in discarica (e che non verrà approfondita nell'ambito di questo lavoro di Tesi), è l'introduzione e la messa in opera di impianti per il riciclo e il riutilizzo dei materiali polimerici (in parte già sviluppati ma non ancora ottimizzati a livello di prestazioni). Le materie plastiche se appositamente lavorate possono essere riciclate e possono tornare ad essere disponibili per la fabbricazione di nuovi oggetti in plastica, in un'ottica di "economia circolare" dove si cerca di ridurre al minimo l'utilizzo di nuove materie prime e quindi di combustibile fossile e di riciclare e riusare i materiali, evitando che diventino rifiuto e finiscano in discarica.[12]

2.1.2 Varie tipologie di degradazione

I vari tipi di processi di degradazione, a cui possono andare incontro i materiali polimerici, possono essere classificati in base ai meccanismi di induzione o alla natura degli agenti che causano la degradazione. I principali meccanismi di degradazione sono [12]:

- Depolimerizzazione ossia la rottura della catena polimerica e formazione monomeri.
- Scissione casuale con rottura della catena in maniera random.
- Eliminazione, in condizioni specifiche lo scheletro della catena polimerica rimane invariato ma vengono eliminati prodotti, talvolta volatili, a partire dai gruppi laterali della macromolecola.

I principali agenti che avviano la degradazione e i corrispondenti tipi di degradazione sono:

1. Calore (degradazione termica): la degradazione termica dei polimeri termoplastici avviene durante la lavorazione a temperature elevate (T vicine alla T_m), quando il polimero viene portato da solido allo stato fuso.[13]
2. Calore più ossigeno (degradazione termo-ossidativa): si tratta di reazioni simili alla degradazione termica ma in aggiunta avvengono reazioni degradative che comprendono reazioni chimiche con l'ossigeno presente nell'aria.[13]
3. Luce visibile e luce ultravioletta: la fotodegradazione dei polimeri è indotta dall'azione della luce ed è attribuita a reazioni fotochimiche derivanti dall'assorbimento della radiazione UV da parte di gruppi cromofori presenti nello "scheletro" del polimero. La fotodegradazione può portare: a reazioni di Norrish (Norrish I e Norrish II), a fenomeni di cross-linking o a processi ossidativi con effetti anche combinati.[12-13]
4. Radiazioni ad alta energia (ad esempio i raggi X)
5. Stress meccanico (degradazione mecano-chimica): gli oggetti polimerici possono subire diverse degradazioni a livello meccanico durante la lavorazione, lo stoccaggio e l'utilizzo. La degradazione meccanica può avvenire a causa di sforzi di taglio, tensione e/o compressione. Durante la lavorazione le cause principali di degradazione sono l'agitazione, la rettifica e l'estrusione. Sebbene i fattori meccanici non siano predominanti durante il processo di degradazione, possono attivarla o accelerarla quando il polimero viene sottoposto a sollecitazioni meccaniche, in maniera sinergica, con altri effetti ambientali come temperatura, raggi UV, umidità, ecc.[13]
6. Attacco chimico (ad esempio idrolisi e degradazione catalitica): il tipo più diffuso di degradazione di un polimero è l'idrolisi del legame estere o di altri legami labili presenti nella struttura chimica di un polimero idroliticamente instabile.[13] In generale, si pensa che la degradazione idrolitica proceda attraverso una serie di passaggi in qualche modo sovrapposti, tra cui:
 - Idrolisi iniziale che produce polimeri con peso molecolare ridotto (formazione di oligomeri).
 - Continua perdita di peso molecolare (cioè formazione di oligomeri più piccoli) e graduale perdita di plastificanti incorporati nel materiale: viene provocata nel materiale una riduzione complessiva delle proprietà meccaniche, con conseguente opacizzazione. Tra le principali modifiche troviamo una diminuzione della resistenza alla trazione e della stabilità della forma (quest'ultima correlata ad una riduzione del peso molecolare).[13]
 - Perdita di peso e perdita di volume fino a quando il materiale non viene essenzialmente degradato in monomeri o piccoli oligomeri.
7. Organismi biologici (biodegradazione aerobica o anaerobica): la biodegradazione inizia quando i microrganismi iniziano a crescere sulla superficie del polimero e secerano enzimi che lo scompongono in unità monomeriche e oligomeri. Nel caso dei poliesteri i microrganismi assimilano i frammenti polimerici come fonti di carbonio

e nutrimento per la crescita. Negli ambienti aerobici i biopolimeri sono degradati in anidride carbonica e acqua, mentre negli ambienti anaerobici i prodotti di degradazione sono l'anidride carbonica e il metano.[13]

2.1.3 Biodegradabilità e normative

Il termine "bioplastica" o "biopolimero" comprende una grande famiglia di materiali che possono essere distinti in bio-based, biodegradabili o entrambi.

Il termine bio-based si riferisce a quei materiali che sono interamente o parzialmente derivati da biomasse, per semplicità possiamo anche aggiungere a questa categoria tutti i polimeri che sono prodotti a partire da fonti rinnovabili. I materiali bio-based non sono necessariamente biodegradabili, la terminologia fa solamente riferimento alle risorse da cui vengono prodotti.[14]

Il termine biodegradabile si riferisce invece ai materiali che, attraverso un processo chimico ad opera dei microrganismi presenti nell'ambiente, possono essere convertiti in sostanze naturali come acqua, diossido di carbonio e altri composti. Il processo di biodegradazione è direttamente dipendente alle condizioni ambientali in cui avviene come temperatura e umidità e dal materiale stessi su cui avviene.[14]

Entrambe queste due categorie di materiali presentano elevati vantaggi dal punto di vista dell'ambiente:

- I polimeri biodegradabili consentono lo smaltimento dei manufatti in impianti di compostaggio senza lasciare residui e frammenti.
- I polimeri da risorse naturali sono a "zero carbon footprint". Tutta la CO_2 rilasciata al termine del ciclo di vita viene "catturata" dalle nuove culture nella stagione successiva.

In conclusione, l'European Bioplastics Association divide i biopolimeri tra i polimeri biodegradabili con compostabilità approvata secondo la Norma UNI EN 13432 (sia da fonte rinnovabile che da fonte fossile) dai polimeri ottenuti da materie prime rinnovabili (sia biodegradabili che non biodegradabili).

In Figura 2.1 viene riportata una schematizzazione dei processi di degradazione dei biopolimeri.[15] Le reazioni di conversione del carbonio organico ad opera dei microrganismi sono differenti a seconda che la degradazione avvenga in ambiente aerobico (2.1) o anaerobico (2.2).[12]



$C_{RESIDUO}$ = Carbonio non ancora degradato; $C_{MICROBICO}$ = Carbonio incorporato dai costituenti delle cellule

Riassumendo, un materiale è biodegradabile secondo le normative se [12]:

- Può essere biodegradato in un ambiente microbiologicamente attivo
- Non immette sostanze tossiche nell'ambiente
- La concentrazione dei metalli pesanti nel materiale sottoposto a prova non è maggiore della metà del valore del corrispondente limite permesso per il compost dalla legislazione vigente (questo inciso è pertinente poiché alcuni metalli come additivi favoriscono la biodegradazione della plastica, ma risultano loro stessi difficili da eliminare e possono inquinare l'ambiente in cui vengono inseriti).

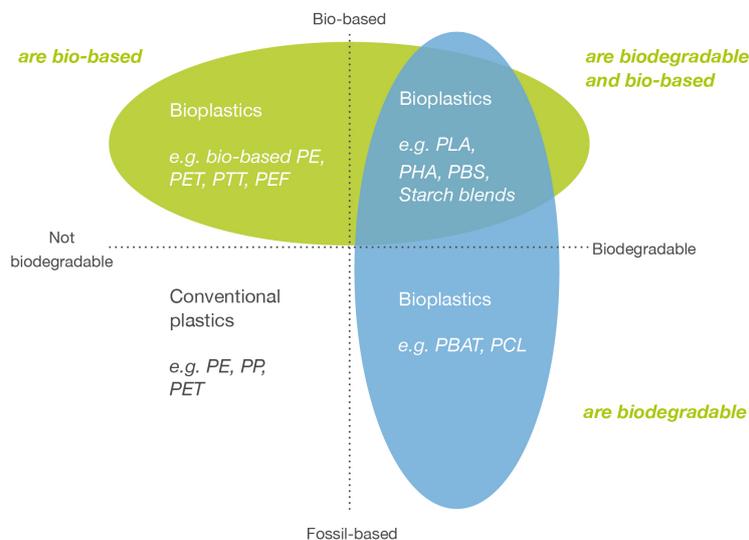
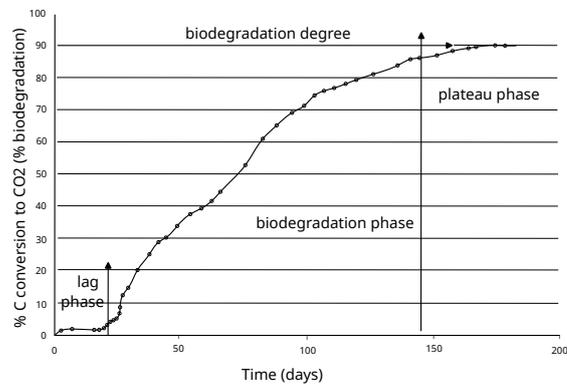


Figura 2.1: Classificazione generale dei materiali polimerici in base alla loro biodegradabilità e dal tipo di materie prime di derivazione.[15]

Le prove di biodegradabilità devono essere eseguite in parallelo alle prove di biodegradazione di un campione di riferimento costituito da cellulosa pura microcristallina oppure da poli-capro lattone. Viene valutata in funzione del tempo la percentuale di conversione del carbonio contenuto all'interno dei polimeri in anidride carbonica.[12] Affinché il materiale polimerico possa essere considerato biodegradabile, il campione deve seguire in maniera adeguata la curva di conversione del riferimento (il comportamento di quest'ultimo è noto). In Figura 2.2 vi è un esempio di una tipica curva di conversione del carbonio in CO_2 . In linea generale un materiale polimerico viene considerato biodegradabile se entro 6 mesi è in grado di raggiungere il 90 % di conversione in anidride carbonica.

Misure di biodegradabilità



ASTM D5338; ISO 14855; EN 13432

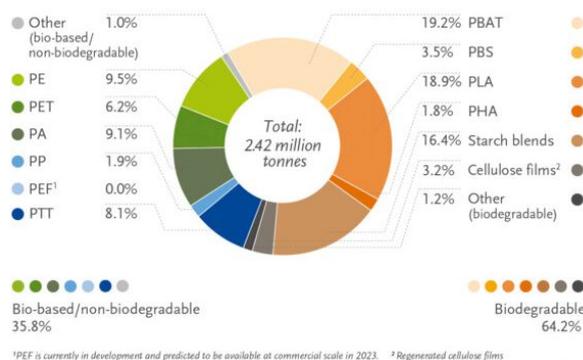
Figura 2.2: Esempio di curva di conversione del C in CO₂. [12]

2.1.4 Valore di mercato dei biopolimeri

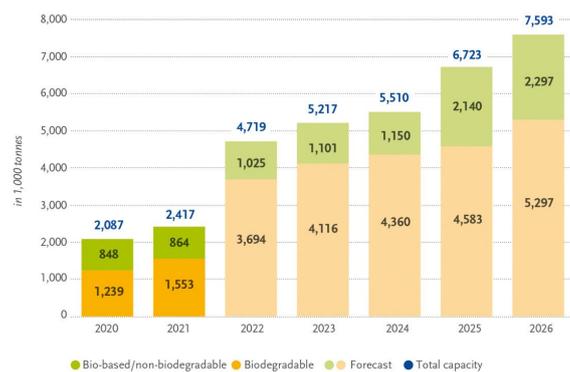
Per comprendere meglio il valore dei materiali polimerici biodegradabili vengono presentati nelle Figure 2.3 due immagini che riportano un grafico a torta relativo alla produzione di biopolimeri nel 2021 e un grafico relativo ad una possibile tendenza futura delle produzioni di bioplastica fino al 2026.[15]

Dal grafico presente in Figura 2.3a si evince i biopolimeri prodotti nel 2021 sono sia biodegradabili sia bio-based non biodegradabili. Tra i polimeri con più ampia produzione nel settore biodegradabile spiccano il PLA (Acido Polilattico) e il PBAT (Polibutilene Adipato Tereftalato) con circa il 20 % della produzione e le miscele a base amido con il 16 %.

In Figura 2.3b viene riportato invece una previsione futura riguardante la produzione mondiale di biopolimeri. È auspicabile che entro il 2026 le tonnellate di materiale biopolimerico prodotte aumentino e in modo particolare, la percentuale relativa di bioplastica biodegradabile presenti un tasso di crescita superiore a quello dei biopolimeri non biodegradabili derivati da fonti bio (bio-based).[15]



(a)



(b)

Figura 2.3: Valore di mercato dei biopolimeri: (a) grafico torta della produzione di biopolimeri nel 2021 [15] e (b) produzione globale di bioplastica con previsione fino al 2026.[15]

2.2 PBAT: polibutilene adipato tereftalato

2.2.1 Introduzione PBAT

Tra i numerosi co-poliesteri alifatico-aromatici, il più promettente e popolare con potenziali prospettive di sviluppo in una vasta gamma di applicazioni è il poli (butilene adipato-co-tereftalato) noto con l'acronimo di PBAT, ottenuto per policondensazione tra butan diolo (BDO), acido adipico (AA) e acido tereftalico (PTA), la cui formula di struttura è riportata in Figura 2.4.[16]

Nella Tabella 2.1 sono elencati alcuni tra i principali produttori di PBAT.

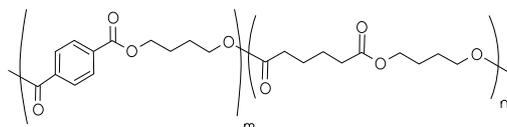


Figura 2.4: Formula di struttura del PBAT.

Tabella 2.1: Principali produttori di PBAT.[16]

Company	Country	Brand Name	Capacity [t/y]
BASF	Germany	ECOFLEX [®]	60000
KINGFA	China	ECOPOND [®]	50000
NOVAMONT	Italy	Origo-Bi [®]	40000
TUNHE	China	-	30000
XINFU	China	-	20000
JINHUI	China	ECOWORD [®]	20000

2.2.2 Sintesi del PBAT

In generale i poliesteri sono sintetizzati mediante policondensazione tra dioli e acidi dicarbossilici. Il PBAT, in particolare, può essere prodotto mediante la reazione di policondensazione tra BDO, PAT e AA, come indicato in Figura 2.5, utilizzando la tecnologia e le attrezzature convenzionali per la produzione di poliesteri.[16]

I composti organometallici a base di zinco, stagno e titanio possono essere utilizzati come catalizzatori della reazione di policondensazione. La sintesi del PBAT può essere suddivisa in pre-miscelazione, pre-polimerizzazione e processo di polimerizzazione finale. La preparazione del PBAT richiede un lungo tempo di reazione, un alto vuoto e una temperatura solitamente superiore a 190°C. Queste condizioni sono necessarie per favorire le reazioni di condensazione e rimuovere le molecole più leggere quali acqua come prodotto di reazione.[16]

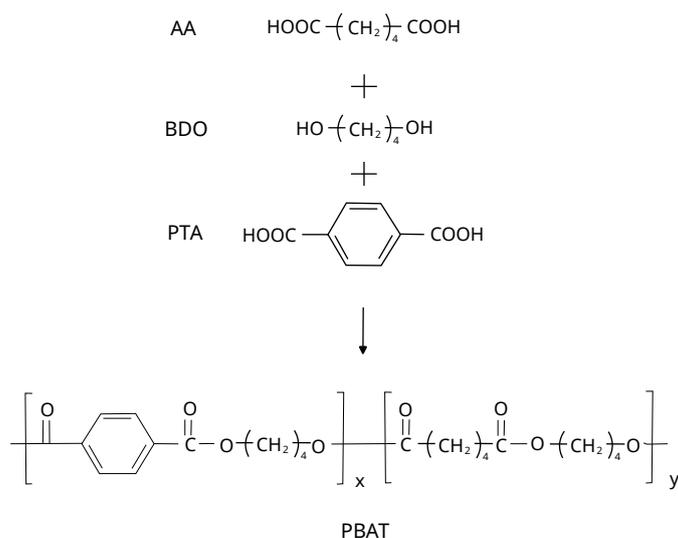


Figura 2.5: Schematizzazione del processo di sintesi del PBAT.[16]

Gli agenti nucleanti possono essere utilizzati nel processo di polimerizzazione finale della produzione di PBAT per migliorare il comportamento di cristallizzazione; gli agenti nucleanti più adatti sono generalmente composti inorganici, come talco, gesso, mica o ossidi di silicio. I composti del fosforo come l'acido fosforico e l'acido fosforoso possono essere aggiunti nel processo di polimerizzazione come stabilizzanti del colore, ma ciò comporta una riduzione del tasso di condensazione.[16]

2.2.3 Proprietà del PBAT

Il PBAT mostra non solo una buona biodegradabilità dovuta all'unità alifatica, ma anche eccellenti proprietà meccaniche grazie all'unità aromatica nella catena molecolare. Rispetto alla maggior parte dei poliesteri biodegradabili come l'acido polilattico (PLA) e il poli(butilene succinato) (PBS), le proprietà meccaniche del PBAT mostrano più flessibilità e sono simili a quelle del PE a bassa densità (LDPE).[16] Queste proprietà meccaniche rendono il PBAT un materiale biodegradabile molto promettente per una vasta gamma di potenziali applicazioni. Le proprietà meccaniche del PBAT sono influenzate dalla composizione dei monomeri e dal peso molecolare. Da un lato, il modulo di Young aumenta proporzionalmente con il contenuto in unità di tereftalati, mentre l'allungamento alla rottura diminuisce. Al contrario, la resistenza alla trazione aumenta con l'aumento del peso molecolare mentre l'allungamento a rottura diminuisce.[16]

Sulla base di quanto detto, le proprietà meccaniche del PBAT possono essere modificate in base alle variabili di processo scelte come la pressione e/o la temperatura, essendo che vanno ad influenzare direttamente il peso molecolare del PBAT.[16]

I valori tipici delle proprietà meccaniche di un provino in PBAT sono elencati nella Tabella 2.2.

Tabella 2.2: Proprietà generali del PBAT.[16]

Proprietà	Test	Condizioni del test	Valore	Unità di misura
Tensile Strength	ASTM D638	50 mm/min	21	MPa
Elongation at break	ASTM D638	50 mm/min	670	%
Flexural Strength	ASTM D790	2 mm/min	7.5	MPa
Flexural Modulus	ASTM D790	2 mm/min	126	MPa
Melting Point	DSC	10 °C/min	115-125	°C
Crystallization point	DSC	10 °C/min	60	°C
5 % weight loss temperature	TG	20 °C/min	350	°C
Heat Distortion Temp.	ASTM D648	1.82 MPa, 6.4 mm	55	°C
Melt Flow Index	ASTM D1238	190°C, 2.16 Kg	4.0	g/10min
Specific Gravity	ASTM D792	23 °C	1.22	g/cm ³

2.2.4 Biodegradabilità del PBAT

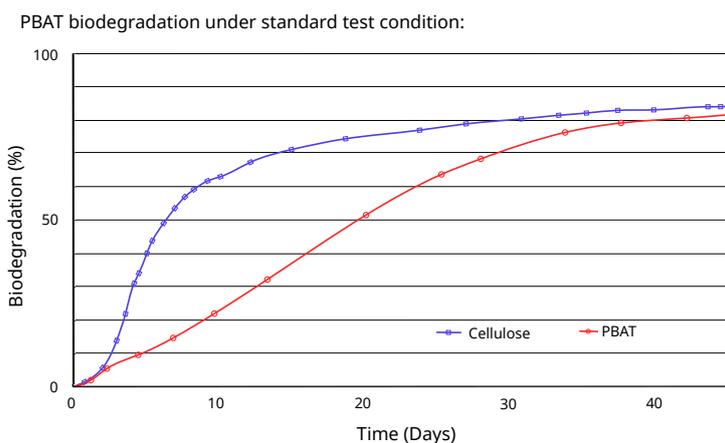
Poiché i poliesteri aromatici PET o PBT sono resistenti all'idrolisi in condizioni lievi e all'attacco diretto di microrganismi, sono stati fatti molti tentativi per aumentarne la suscettibilità idrolitica e la degradabilità biologica introducendo componenti alifatici nelle catene aromatiche di un poliestere. Nel 1995 alcuni scienziati hanno evidenziato per la prima volta che i co-poliesteri PBAT sono stati degradati in un test di simulazione del compost a 60 °C fino a un contenuto di PTA di circa il 50 % molare.[16]

La significativa diminuzione delle masse molari medie ponderali dei materiali residui rispetto alle masse molari iniziali ha indicato che la decomposizione biologica in superficie e l'idrolisi chimica avvengono all'interno dei co-poliesteri.[16]

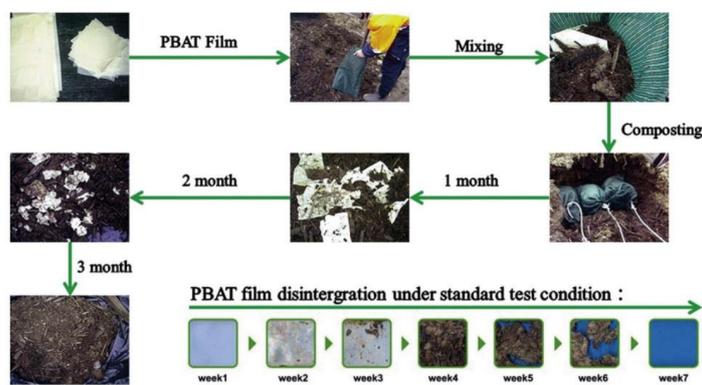
Un anno dopo gli stessi scienziati hanno pubblicato dati aggiuntivi che mostravano come il tasso di biodegradabilità del PBAT dipendesse dal contenuto di PTA nel polimero. Anche il tasso di degradazione biologica diminuisce quando la frazione di PTA nel copolimero viene aumentata. Tuttavia, quando è presente un contenuto di circa il 50 % molare di PTA, il tasso di degradazione risulta ancora soddisfacente. Tali materiali, pertanto, saranno adatti alla degradazione in un processo di compostaggio.[16]

Altri risultati dimostrano che oligomeri aromatici ancora più lunghi potrebbero essere biodegradabili in compost a temperature elevate a causa dell'idrolisi chimica, al contrario, oligomeri contenenti uno o due tereftalati vengono degradati facilmente e rapidamente. In un elevato numero di esperimenti di degradazione sul PBAT, è stato possibile determinare e identificare vari oligomeri alifatici e aromatici, ma alla fine degli esperimenti sono stati presi in considerazione solamente i monomeri PTA, AA e BDO.[16]

Introducendo il biopolimero in una coltura mista da compost, si è potuto dimostrare che tutti i monomeri erano facilmente metabolizzati dai microrganismi del compost. Un programma di test compostabili è stato eseguito dall'Istituto di test Internazionale Organic Waster System (OWS) sul biopolimero PBAT in linea con gli standard EN 13432 e ASTM D6400.[16] Alcuni risultati dei test disponibili sono mostrati in Figura 2.6.



(a)



(b)

Figura 2.6: Degradazione PBAT: nell'immagine (a) viene riportata la curva dalla degradazione percentuale in funzione del tempo nel caso del PBAT e del riferimento in cellulosa;[16] nell'immagine (b) invece sono presenti delle immagini relative alla degradazione del PBAT con il passare del tempo.[16]

Come conclusione generale si può affermare che il PBAT soddisfa i criteri per essere considerato completamente compostabile in quanto l'andamento della degradazione percentuale dopo 50 giorni risulta essere circa il medesimo del riferimento in cellulosa. Negli ultimi due decenni, una grande quantità di ricerche è stata condotta sul PBAT. Tuttavia, la ricerca e lo sviluppo sono solo una parte del ciclo di vita di un oggetto. Il polimero PBAT è largamente utilizzato in molti prodotti per il settore del packaging come sacchetti della spesa, sacchetti della spazzatura, posate e teli per pacciamatura.[16]

2.3 PBS: polibutilene succinato

2.3.1 Introduzione e proprietà del PBS

Il poli (butilene succinato) ha avuto negli ultimi anni un interesse crescente a causa della sua sostenibilità e biodegradabilità. Il PBS è stato utilizzato per la prima volta nel 1993 come polimero biodegradabile ed è ancora comunemente usato nel settore industriale per pellicole per pacciamatura, sacchetti compostabili e indumenti non tessuti.[11]

Il PBS si degrada più velocemente nel suolo rispetto alla plastica comune di origine petrolchimica e senza risultare tossico per l'ambiente. La degradazione può essere svolta da microrganismi: trentanove ceppi batterici diversi sono in grado di degradare il PBS.[11] La biodegradabilità delle materie plastiche è strettamente connessa alle loro proprietà chimiche e fisiche: le proprietà superficiali dei polimeri e le proprietà idrofile e idrofobiche svolgono un ruolo importante nel processo di biodegradazione.

Sebbene siano stati evidenziati dei vantaggi nell'utilizzo di queste plastiche, il prezzo del PBS è ancora elevato rispetto alle comuni plastiche a base petrolchimica come il polietilene tereftalato (PET) e il polietilene (PE). Il prezzo è più alto a causa del costo di lavorazione che comporta il trattamento elettrochimico e la condensazione dei precursori nella reazione chimica per la produzione.[11]

In Tabella 2.3 sono riportate, come esempio, alcune delle principali proprietà di alcuni tipi di PBS commerciale prodotti da specifiche aziende.

Tabella 2.3: Proprietà di diversi PBS commerciali.[11]

Grado PBS	Produttore	Densità [g/cm ³]	T _g [°C]	T _m [°C]	Tensile Strength [MPa]	Tensile Modulus [MPa]
Peso Molecolare 80000	Anqing co. ltd chimica	1.24	-44.3	109	27	-
Bionelle 1020 MD	Showa Denko	1.23	59.7	114.1	-	643
Bionelle 1020 MD	Showa Highpolymer	1.26	-32	115	33.7	707
FZ91PM	PTT Public Company Limited in Thailand	1.26	78	115	20	450
Bionelle	HKH National Engineering Research Center of Plastic	1.26	-32	114	32	30

Il PBS nel complesso ha proprietà fisiche simili al polietilene tereftalato e presenta proprietà di allungamento che possono essere sfruttate per una serie di applicazioni.

Il PBS, inoltre, grazie alla presenza del gruppo estere nella sua struttura chimica si degrada in oligomeri a basso molecolare una volta esposto all'acqua. Con l'aumentare della

temperatura, ovviamente, aumenta anche il tasso di esaurimento del PBS.[11]

La struttura chimica dell'unità di ripetizione è $-[O - (CH_2)_m - O - CO - (CH_2)_n - CO]_N$, come mostrato nella Figura 2.7. I valori di m e n sono risultati essere rispettivamente 4 e 2.

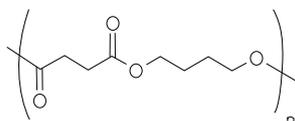


Figura 2.7: Formula di struttura del PBS.

Andando a valutare quelli che sono i punti deboli per questo biopolimero è possibile annotare le proprietà di resistenza, morbidezza e barriera ai gas. Questo richiede l'utilizzo di altri materiali come i riempitivi (miscelati con il PBS) per soddisfare le specifiche di applicazione. Il PBS, tuttavia, offre una vasta gamma di lavorabilità: la temperatura di transizione vetrosa essendo inferiore alla temperatura ambiente consente la produzione tramite estrusione, stampaggio a iniezione e termoformatura. [11]

2.3.2 Sintesi del PBS

La Figura 2.8 mostra una possibile reazione di sintesi del PBS. Nel caso specifico si tratta della reazione di policondensazione dell'acido succinico (o dimetil succinato) e dell'1,4-butandiolo.

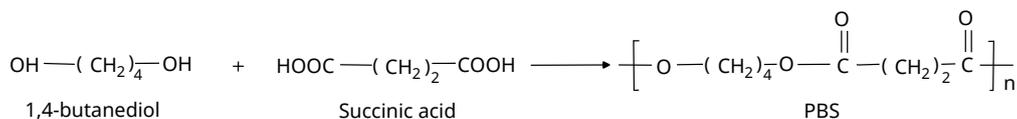


Figura 2.8: Sintesi del PBS.[11]

I monomeri possono essere ottenuti sia da risorse fossili o sia da fonti rinnovabili. Il vantaggio di questo metodo di sintesi è che aumenta le proprietà termiche e meccaniche, nonché la lavorabilità. Il metodo più usato per la produzione dell'acido succinico di origine petrolchimica è l'idrogenazione catalitica dell'acido maleico o della sua anidride.[11] La Figura 2.9 illustra il processo di idrolisi dell'anidride maleica in acido succinico. L'acido maleico viene prodotto quando uno dei singoli legami tra carbonio e ossigeno dell'anidride maleica viene distrutto. Inoltre, aggiungendo idrogeno, viene scisso il doppio legame carbonio-carbonio. La reazione termina al completo ottenimento dell'acido succinico.[11] L'acido succinico può anche essere prodotto tramite un processo di fermentazione. In questo metodo alcuni microrganismi sono utilizzati per produrre l'acido. Prima di ottenere un risultato accettabile a livello di resa del processo sono stati testati diversi tipi e famiglie di microrganismi. Sebbene sia preferibile utilizzare processi che coinvolgono risorse rinnovabili per produrre acido succinico, il processo attraverso la fermentazione con microrganismi risulta essere ancora costosa.[11]. Per aumentare le proprietà meccaniche del PBS, in alcune particolari applicazioni, il polimero viene caricato con additivi oppure

viene usato all'interno di un blend polimerico.

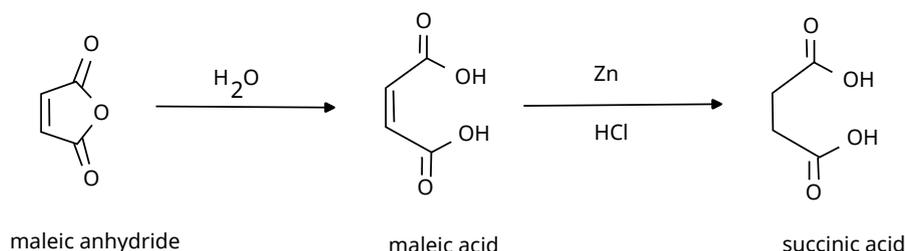


Figura 2.9: Reazione dell'anidride maleica per la produzione dell'acido succinico.[11]

2.3.3 Biodegradabilità del PBS

I polimeri biodegradabili come il PBS sono facili da degradare nel suolo rispetto ai polimeri sintetici di derivazione fossile. La degradazione del PBS dipende da diversi fattori tra cui il peso molecolare, la permeabilità all'acqua, il pH, la temperatura, la purezza, la cristallinità, la presenza di gruppi idrossilici o carbossilici e di additivi ad azione catalitica che possono coinvolgere batteri, enzimi o riempitivi inorganici.[11] Il PBS è stato prodotto per la prima volta nel 1990 da Showa Highpolymer, un'azienda con sede in Giappone.[11] Il PBS è uno dei polimeri biodegradabili che possono essere degradati da funghi e batteri in condizioni naturali. Alcuni ricercatori hanno scoperto che il PBS può degradarsi di circa il 71,9% dopo 90 giorni e nel caso in cui sia in forma di polvere la degradazione è facilitata rispetto al granulo e alla forma di film (Il PBS utilizza 128 kJ/mol di energia di attivazione durante la decomposizione).[11] Il PBS si degrada anche attraverso il processo di idrolisi che si verifica sul legame estere e riduce il peso molecolare del polimero.

2.3.4 Applicazioni del PBS

Gli imballaggi biodegradabili sono aumentati nella loro produzione come valida alternativa agli imballaggi sintetici e agli imballaggi a base di petrolio non biodegradabili al fine di ridurre i loro effetti ambientali degli imballaggi e migliorare la sostenibilità. Il PBS ha una biodegradabilità e una biocompatibilità eccezionali oltre ad avere delle proprietà sufficienti per essere utilizzato nel settore del packaging.[11] La sua superficie altamente trasparente e le sue proprietà meccaniche gli consentono di essere utilizzato in un'ampia varietà di applicazioni, tra cui film di pacciamatura, sacchetti compostabili, fogli e tessuti non tessuti, articoli per la ristorazione e schiume.[11]

Il PBS può anche essere applicato per produrre monofilamenti, prodotti stampati a iniezione, nastro, filati e fibre. La Figura 2.10 mostra alcuni delle possibili applicazioni.



Figura 2.10: Applicazioni del PBS.[11]

Capitolo 3

METODI DI CARATTERIZZAZIONE

Vengono adesso introdotte alcune delle tecniche principali utilizzate nel lavoro di tesi per caratterizzare i materiali polimerici sia prima di essere stampati mediante tecniche di additive manufacturing sia dopo la produzione additiva. Per ogni tecnica verranno fornite informazioni riguardanti il funzionamento e i risultati ottenuti in output dalla misurazione. Tra le tecniche indagate è possibile individuare sia tecniche per la caratterizzazione delle proprietà termiche sia tecniche per la caratterizzazione delle proprietà morfologiche.

3.1 TGA (Analisi Termo-gravimetrica)

La termo-gravimetria è la tecnica che valuta la variazione della massa di un campione durante un processo di riscaldamento con variazione controllata e programmata della temperatura.[17] Viene quindi valutata la stabilità termica del materiale in esame. In questo tipo di analisi oltre ad analizzare la variazione di peso è possibile misurare il contenuto di umidità e di componenti volatili.[18] Nel caso dei polimeri, il riscaldamento provoca delle modificazioni chimiche con scissione dei legami che di solito portano alla formazione di prodotti volatili.[19]

La variazione di massa del campione viene misurata in funzione del tempo o della temperatura. Lo strumento per eseguire analisi di questo tipo è costituito da quattro parti principali come riportato in Figura 3.1:

1. La bilancia analitica che serve a misurare il peso del campione durante lo svolgimento della prova termo-gravimetrica;
2. La fornace ed i sensori di temperatura: in generale si possono effettuare analisi da temperatura ambiente fino a 1200°C (le analisi riguardanti i materiali polimerici possono essere anche concluse ad una temperatura di 900°/1000°C nella maggior parte dei casi). La velocità con cui viene aumentata la temperatura può variare da poco più di zero fino a 200°C/min;[19]

3. Il computer registra i valori di variazione di peso all'aumentare del tempo e/o della temperatura;
4. Il sistema di gas che assicura un'atmosfera inerte o ossidante a seconda del tipo di misura che si vuole eseguire. In molti casi nella camera di reazione abbiamo un flusso di gas per pulire la superficie del campione (sistema di spurgo). In aggiunta è presente anche un flusso di gas dall'alto della camera verso il campione per evitare che i gas prodotti dal campione nella fase di degradazione termica possano elevarsi verso l'alto.[19]

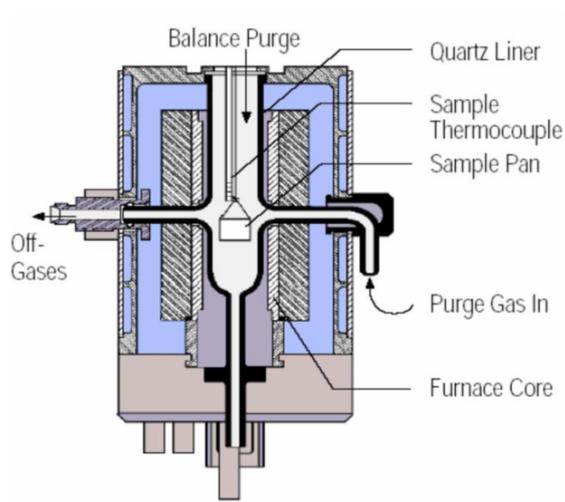


Figura 3.1: Schematizzazione della strumentazione per l'analisi TGA.[19]

Variabili operative:

- Velocità di riscaldamento
- Misure in isoterma (Una volta raggiunta la temperatura prestabilita, essa viene mantenuta durante tutta la prova)
- Differenza di ambiente (inerte, ossidante, reattivo)

Parametri empirici ottenuti dall'analisi dei dati per stabilire la stabilità termica di un materiale [19]:

- Temperatura a cui il campione in esame inizia a perdere peso (T_{ONSET}) che corrisponde alla temperatura alla quale si osserva una perdita di peso pari a circa il 2-5% peso dovuta all'allontanamento di molecole di acqua adsorbite sulla superficie del campione;
- Temperatura a cui il campione ha subito la massima perdita di peso (T_{MAX}). Questo parametro è valutabile analizzando la derivata prima della curva gravimetrica stessa (DTGA);

- Peso residuale a una certa temperatura specifica (Res)

Le analisi termo-gravimetriche nel presente lavoro di tesi sono state svolte con lo strumento "Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e", nelle seguenti condizioni:

- Il campione viene posizionato sulla microbilancia presente all'interno del forno in un crogiolo di tipo ceramico (allumina). Vengono impostati i parametri riguardanti la temperatura e l'atmosfera della camera di reazione e, attraverso una tara del crogiolo vuoto, viene misurato il peso del campione polimerico utilizzato per l'analisi.
- Impostati i parametri della misura, viene fatta partire l'analisi e può iniziare il riscaldamento controllato della camera contenente il crogiolo con il campione. Per ogni aumento di temperatura e/o per ogni istante di tempo è monitorato il peso del campione.
- Una volta terminata l'analisi il computer a cui è collegato lo strumento che effettua l'analisi restituisce il grafico con l'andamento specifico del peso del campione in esame in funzione della temperatura.
- Una volta che la camera è tornata a temperatura ambiente è possibile rimuovere il crogiolo dalla camera dello strumento e verificare i possibili residui di materiale. A questo punto è possibile svolgere una nuova analisi di caratterizzazione.

Il range di temperatura impostato è compreso tra 25 e 900 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min. La misura è stata effettuata in presenza di 50 mL/min di aria.

3.2 DSC (Calorimetria Differenziale a Scansione)

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è un metodo termico nel quale viene misurata, in funzione della temperatura del campione, la differenza tra i flussi termici nella sostanza ed in un riferimento mentre entrambi sono sottoposti ad un programma di temperatura.[19]

Il crogiolo contenente il campione e il crogiolo vuoto di riferimento sono posizionati in maniera simmetrica in un blocco di metallo a temperatura costante in due sistemi calorimetrici separati.[17] Un computer collegato allo strumento, oltre a controllare la temperatura media fra il campione ed il riferimento, fornisce la tensione ai riscaldatori del riferimento o del campione in modo da mantenere l'equilibrio termico tra i due calorimetri durante tutta la scansione termica. La differenza di energia fornita dai riscaldatori è quindi misurata e registrata in funzione della temperatura e/o del tempo.[17] Esistono due tipologie di analisi DSC che permettono la misurazione del calore differenziale:

- DSC a compensazione di potenza
Nella DSC a compensazione di potenza viene calcolata la differenza tra quantità di calore necessaria ad aumentare la temperatura del campione e quella necessaria ad aumentare la temperatura del riferimento, durante una rampa di temperatura. Se avviene un cambio di fase (o un fenomeno termico in generale) il calore richiesto per

mantenere la temperatura uguale sarà maggiore o minore a seconda che il processo sia endotermico o esotermico.[20]

- DSC a flusso di calore

Il calore fluisce nel campione e nel riferimento attraverso una piattaforma termoelettrica di costantana (lega metallica costituita da Rame e Nichel) riscaldata elettricamente. La differenza tra i flussi di calore del campione e del riferimento viene misurata dalle termocoppie poste sotto i campioni. Il flusso di calore differenziale è direttamente proporzionale alla differenza tra i segnali in uscita dalle termocoppie.[17]

Tramite un'analisi DSC di un campione di tipo polimerico è possibile misurare fenomeni di fusione, cristallizzazione e transizioni vetrose. Inoltre, si possono valutare reazioni chimiche come ad esempio la vulcanizzazione, la storia termica del materiale, il calore specifico e determinare la purezza di un materiale. Nella Figura 3.2 viene presentato un esempio grafico di tutti i possibili fenomeni visibili mediante un'analisi DSC.[17]

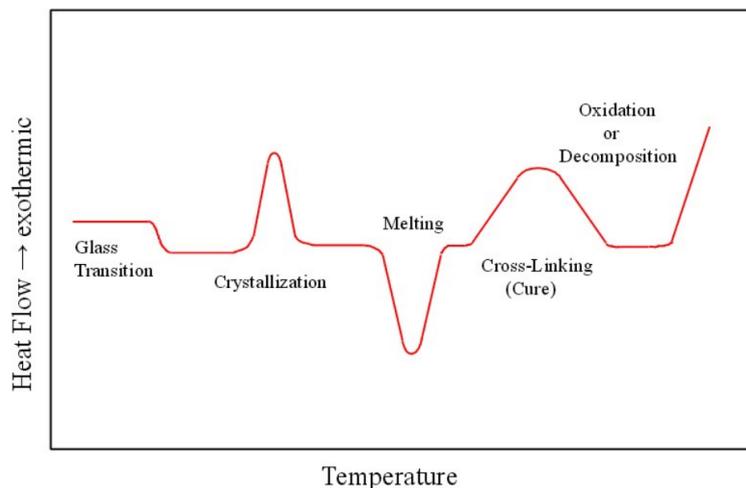


Figura 3.2: Esempio grafico di tutti i possibili fenomeni visibili mediante un'analisi DSC.

In maniera più dettagliata, le temperature osservabili in un'analisi DSC sono[19]:

1. Temperatura di fusione (T_m) Oltre una certa temperatura l'agitazione termica molecolare è tale da vincere le forze di coesione nei cristalliti. Questi si rompono (fondono) assorbendo calore (fusione). Si osserva un aumento del flusso di calore. In Figura 3.3 viene riportato un esempio di curva DSC che presenta un picco dovuto al raggiungimento della fusione del campione.
2. Temperatura di transizione vetrosa (T_g) Una variazione del grafico della tipologia mostrata in Figura 3.4 è dovuta alla variazione di C_p (Calore specifico: quantità di calore necessaria per aumentare di un grado centigrado un grammo di materiale) del polimero. Questa variazione avviene in occasione della temperatura di transizione

vetrosa (T_g). I polimeri amorfi, infatti, hanno un C_p maggiore al di sopra della temperatura di transizione vetrosa.[19]

3. Temperatura di cristallizzazione (T_C) Se il polimero tende a formare delle strutture ordinate (cristalli) si ha una cessione di calore da parte del materiale (cristallizzazione) che si evidenzia con una diminuzione del flusso di calore, come mostrato in Figura 3.5.
4. Temperatura di induzione all'ossidazione e alla reticolazione
5. Temperatura di transizione polimorfica
6. Temperatura di transizione solido-solido

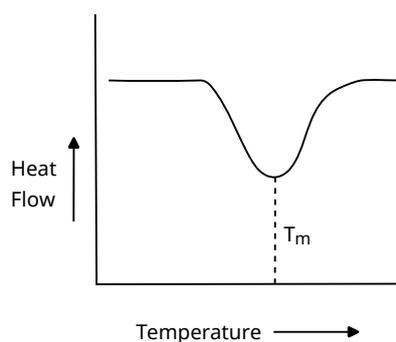


Figura 3.3: Esempio di curva DSC di un picco dovuto alla fusione del campione polimerico.

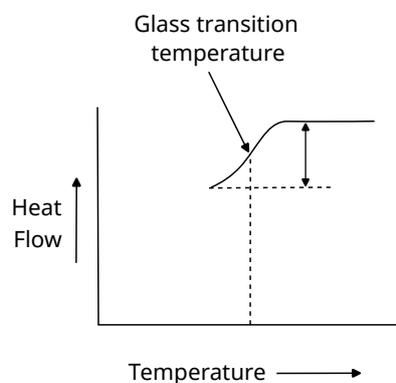


Figura 3.4: Esempio di curva DSC di una transizione vetrosa di un polimero amorfo.

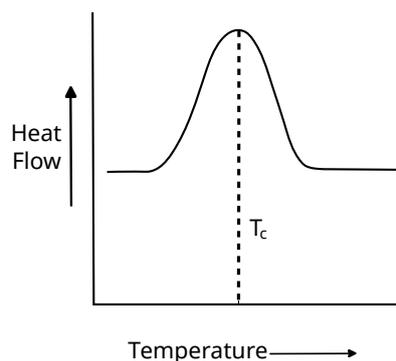


Figura 3.5: Esempio di curva DSC di un picco dovuto alla cristallizzazione di un polimero cristallino.

Mediante la tecnica DSC è possibile misurare le entalpie di fusione e cristallizzazione che permettono di valutare il grado di cristallinità del polimero utilizzando la Formula 3.1 dove X_c indica la cristallinità e ΔH_∞ è l'entalpia di fusione di un cristallo ideale privo di difetti (valore tabulato).[19]

$$X_c = \Delta H_{Campione} / \Delta H_\infty \quad (3.1)$$

Nel presente lavoro di tesi l'analisi DSC è stata eseguita con uno strumento "Mettler-Toledo DSC-1 STARe" equipaggiato con il "Gas Controller GC100" in atmosfera inerte. Ogni analisi DSC presenta una curva di riscaldamento in cui il campione è portato fino alla temperatura di 250°C e una curva di raffreddamento in cui il campione viene riportato alla temperatura di -50°C. Sia nella fase di riscaldamento che in quella di raffreddamento lo strumento misura un flusso di calore differenziale, grazie alle termocoppie poste al di sotto della camera del campione e del riferimento. Dal grafico dell'analisi sono stati valutati i picchi di natura endotermica ed esotermica.

La temperatura è stata variata con una velocità di 10°C/min.

Nella camera della strumentazione DSC viene flussato Azoto per una quantità di 50 mL/min.

3.3 SEM (Microscopia Elettronica a Scansione)

Per svolgere un'analisi morfologica su un generico campione è possibile svolgere sia una microscopia ottica (OM), tecnica di analisi più antica che è stata ampiamente utilizzata negli ultimi due secoli, sia una microscopia elettronica a scansione (SEM), oltre che un'analisi a trasmissione elettronica (TEM). La microscopia ottica (OM) differisce da quella elettronica SEM per le seguenti proprietà e caratteristiche[21]:

- il funzionamento di base: l'OM permettere di visualizzare direttamente le immagini con una lente che aumenta la visione da parte dell'operatore; nel SEM, invece, l'immagine viene creata a seguito del processo di emissione di elettroni da parte del

campione. Gli elettroni vengono raccolti da un detector. Mediante un software il sistema di analisi dei dati restituirà un risultato visivo sul monitor del dispositivo a cui è collegato.[21]

- l'ingrandimento: nel caso dei più moderni OM esso può raggiungere un intervallo di ingrandimento compreso tra i 400 e le 1000 volte le dimensioni originali. Un valore molto basso rispetto al SEM il cui ingrandimento si aggira intorno ai 300.000x.
- il SEM fornisce immagini con una maggiore definizione e dettaglio (fornisce un'immagine in cui sono visibili più gradi di profondità), tuttavia le immagini sono in scala di grigi.
- il SEM è più costoso, è difficile da mantenere e necessita di un apposito spazio.

3.3.1 Introduzione SEM

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è utilizzata in tutto il mondo in molte discipline nell'ambito scientifico. Può essere considerata un metodo efficace nell'analisi di materiali organici e inorganici sia su scala nanometrica che su scala micrometrica. Il SEM lavora ad un ingrandimento elevato fino a 300.000x ma, in alcuni casi, può raggiungere un ingrandimento di 1.000.000 volte per la produzione di immagini molto precise per un'ampia gamma di materiali, sia polimerici che metallici o ceramici.[21] In alcuni casi l'analisi SEM viene accoppiata con la spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDS) per fornire risultati qualitativi e semi-quantitativi relativi alla composizione chimica del campione. Entrambe le tecniche hanno il potenziale per acquisire informazioni fondamentali sulla composizione e sulla morfologia dei campioni, che non potrebbero essere fornite dai comuni test di laboratorio con microscopi ottici.[21]

Il dispositivo è costituito da un sistema a pressione variabile con la possibilità di contenere qualsiasi campione (anche bagnato o campioni con preparazione minima). Il dispositivo consente di analizzare campioni con diametro fino a 200 mm e altezza di 80 mm. L'ingrandimento del dispositivo varia da 5x a 300.000x.[21] I materiali che possono essere utilizzati in un'analisi SEM, sono composti inorganici organici e solidi, compresi metalli e polimeri.

3.3.2 Componenti SEM

La macchina SEM è composta dai seguenti componenti[21]:

- Una sorgente per generare elettroni ad alta energia, chiamata "electron gun"
- Colonna verso il basso necessaria per far viaggiare gli elettroni attraverso due o più lenti elettromagnetiche
- Il sistema di deflessione costituito da bobine chiamate "scan coils"
- Detector di elettroni per la rilevazione di elettroni secondari e di back-scattering
- Una camera dove viene alloggiato il campione in analisi.

- Un computer che, oltre a rielaborare i dati prodotti dai detector, permette la visualizzazione delle immagini della scansione del provino. Grazie al computer vengono anche imposti i parametri per l'analisi e i comandi di controllo del fascio elettronico.

3.3.3 Processo di analisi SEM

Il SEM, come è già stato detto, è uno strumento in cui possono essere analizzati campioni a livello micrometrico e nanometrico. Tutto ciò può essere ottenuto attraverso il seguente processo [21]:

- L'analisi viene effettuata attraverso l'applicazione di un fascio di elettroni (ad alta energia) nell'intervallo tra 100 - 30.000 eV (elettronvolt). Nella maggior parte dei casi viene utilizzata una fonte termica per l'emissione di elettroni.
- La dimensione dello spot prodotta dall'electron gun è troppo grande affinché possa generare un'immagine nitida, quindi, il SEM è dotato di lenti per collimare il fascio di elettroni sul campione. La dimensione dello spot della maggior parte dei SEM è inferiore ai 10 nm; gli elettroni raccolti dalla lente finale, che interagiscono con il campione, penetrano a una profondità di 1 μm (perla di interazione).
- L'immagine del campione si forma punto per punto a seconda del movimento delle lenti elettromagnetiche, che fanno sì che il fascio di elettroni si muova in posizioni discrete sotto forma di linee rette fino a quando non viene prodotta una griglia rettangolare sulla superficie del campione. Tutto il processo dipende dall'ingrandimento richiesto. Nel caso in cui l'operatore richieda un'immagine ingrandita più elevata, le bobine di scansione fanno in modo che il raggio devii su un'area più piccola. Vale la pena ricordare che la distanza di lavoro, che è la distanza dall'ultima lente alla superficie del campione, ha un effetto diretto sull'ingrandimento. Nella Figura 3.6 vengono riportati due esempi di lenti elettromagnetiche e di strumentazione per la rilevazione degli elettroni emessi dal campione.[21]
- Il detector di elettroni svolge la funzione di rilevare gli elettroni emessi dal campione scansionato. In assenza dei rivelatori specifici, potenzialmente, ogni segnale generato a causa dell'interazione tra il fascio di elettroni primario e la superficie del campione può generare un'immagine da sola, che non è comprensibile. Sia gli elettroni secondari (SE) che gli elettroni di back-scattering (BSE) sono utilizzati nella produzione di immagini SEM. Quando una tensione positiva viene diretta allo schermo del collettore, vengono raccolti sia SE che BSE. Al contrario, saranno raccolti solamente elettroni BSE nel caso di tensione negativa applicata allo schermo del collettore.[21]
- I segnali provenienti dal detector vengono quindi visualizzati sullo schermo del computer e l'operatore controllerà la luminosità e l'intensità fino a ottenere un'immagine chiara e nitida del campione. Nel caso in cui siano richiesti piccoli dettagli all'interno del campione, è necessario applicare l'ingrandimento oltre 10.000x. Il valore della tensione elettronica applicata ha un'influenza diretta sui dettagli forniti: se vengono

utilizzate basse tensioni di accelerazione, quindi meno di 5 KV, l'immagine scansionata sarà ricca di informazioni superficiali mentre alte tensioni di accelerazione, che variano tra 15-30 KV e penetrano sotto la superficie, forniranno maggiori dettagli dell'interno del campione.[21]

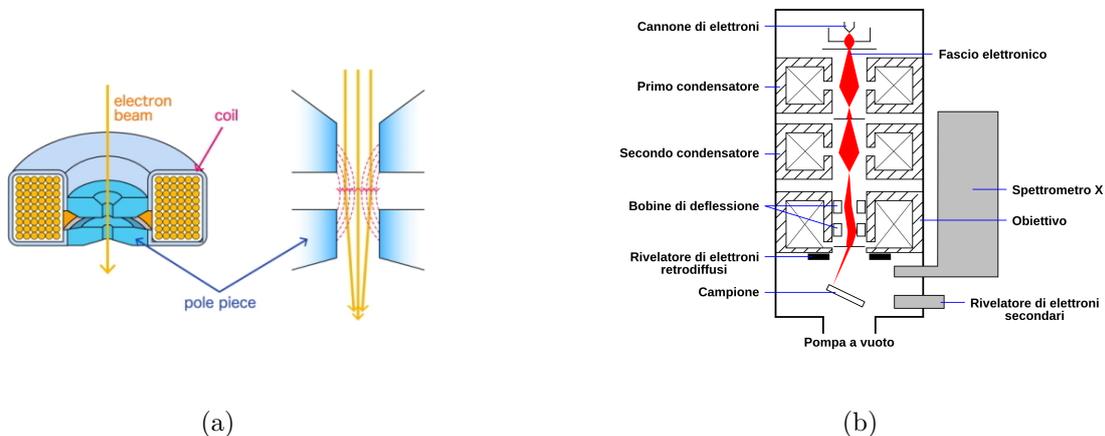


Figura 3.6: Esempio di strumentazione SEM: (a) lenti elettromagnetiche [22] e (b) schematizzazione strumentazione.[21]

- L'immagine parzialmente tridimensionale ottenuta dal SEM dipende dalla topografia del campione in termini di forma, dimensioni e trama superficiale. E questo dipende dal numero di BSE e SE rilevati dal detector.
- L'angolo di inclinazione della superficie del campione ha un effetto diretto sul contrasto topografico. Un angolo di inclinazione da 50° a 70° aumenta il numero di segnali BSE e SE al picco.[21]
- L'interazione che avviene tra il fascio di elettroni e il campione sotto osservazione risulta essere facilmente descritto da quella che viene comunemente chiamata "pera di interazione". Come mostrato dalla Figura 3.7 il fascio elettronico primario penetra e interagisce con il campione in una zona che assume una forma a pera. Dal campione possono riemergere diversi tipi di segnali, strettamente legati alla profondità da cui sono generati. Ad esempio, gli elettroni Auger sono generati nei primi strati atomici mentre riemergono dagli strati più interni i raggi X e gli elettroni di back-scattering.[21]

Per l'analisi morfologica svolta sui campioni di polvere polimerica per il lavoro di tesi è utilizzato il microscopio elettronico a scansione di fasci ionici focalizzati (FIB-SEM) TESCAN S9000G (dell'azienda Tescan) dotato di un rivelatore per la diffrazione da retrodiffusione elettronica (EBSD).

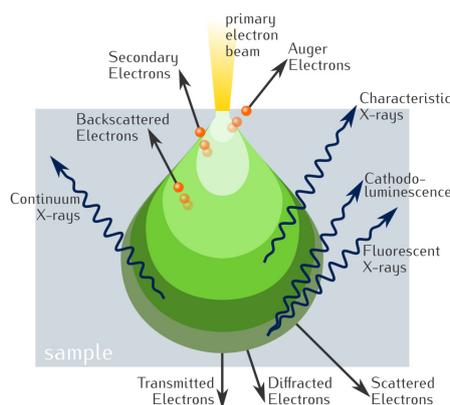


Figura 3.7: Schematizzazione dell'interazione tra fascio primario elettronico e il campione.[23]

3.3.4 Preparazione dei campioni polimerici

Come già detto il microscopio elettronico a scansione può analizzare quasi ogni tipo di campione: ceramiche, metalli e leghe, semiconduttori, polimeri, campioni biologici e molto altro. Tuttavia, alcuni campioni, come ad esempio i polimeri, sono più problematici e richiedono una preparazione aggiuntiva per consentire all'operatore di ottenere informazioni di alta qualità. L'operazione aggiuntiva da svolgere prevede di metallizzare il campione con un sottile strato di circa 10 nm di un materiale conduttivo, come oro, argento o platino.[24] Il materiale storicamente più utilizzato è l'oro, per la sua elevata conduttività e la dimensione relativamente piccola dei grani, che consente di ottenere immagini ad alta risoluzione. Quando è necessaria un'elevata risoluzione dell'immagine, possono venire utilizzati altri tipi di materiale con una minore dimensione dei grani come tungsteno, iridio o cromo. Altri materiali conduttivi sono il platino, il palladio e l'argento.[24] Nel nostro caso le polveri sono state metallizzate con platino.

3.4 Analisi granulometrica

I sistemi di analisi delle immagini, a partire dalle acquisizioni di un microscopio ottico o a scansione elettronica ad un ingrandimento non troppo elevato, riescono a calcolare diversi parametri riguardanti la morfologia della polvere polimerica, tra cui la dimensione equivalente e la forma delle particelle attraverso un apposito software.[25].

Mediante le analisi di immagine possono essere valutate sia la distribuzione della taglia granulometrica delle particelle (PSD) sia altre proprietà morfologiche delle particelle di polvere come circolarità, "aspect ratio" e parametri relativi ad altri fattori geometrici. Il software che analizza le acquisizioni 2D, delle particelle tridimensionali (3D) del campione, è in grado di valutare il numero di particelle di polvere che presentano una medesima caratteristica e restituirne una distribuzione differenziale di tale proprietà. L'analisi automatizzata delle immagini è un metodo di caratterizzazione piuttosto rapido che allo stesso tempo offre affidabilità, accuratezza e una buona riproducibilità dei risultati.[25]

Le analisi relative alle polveri polimeriche di PBAT e di PBS sono effettuate con il "Morphology 4 Instrument" della "Malvern Panalytical", il quale, in maniera automatica effettua le acquisizioni delle immagini e restituisce i risultati dell'analisi d'immagine con i relativi grafici. Le prove di caratterizzazione sono effettuate su un volume di materiale di 5 mm^3 di polvere in condizione asciutta. Le particelle polimeriche, per effettuare l'analisi, sono posizionate e distribuite omogeneamente su un supporto in vetro.

3.5 Analisi dinamo-meccanica (DMA)

L'analisi dinamico meccanica è una tecnica in cui vengono analizzate le proprietà viscoelastiche di un materiale polimerico misurando la deformazione o lo sforzo generati applicando una forza sinusoidale nel tempo ad una data temperatura. A differenza di altre categorie di materiali i polimeri, in generale, si comportano in maniera viscoelastica a metà tra un comportamento viscoso e uno elastico.[26]

La risposta di un sistema elastico alle sollecitazioni applicate è istantanea e completamente recuperabile. Il sistema immagazzina l'energia e può restituirla completamente al sistema quando lo stress viene rimosso. La relazione tra sforzo e deformazione può essere espressa attraverso la legge di elasticità per tutti i tipi di stress (Equazione 3.2). L'equazione risulta essere analoga alla legge di Hooke per il modello di una molla [26]: σ è lo sforzo, E il modulo elastico del materiale e ϵ la deformazione.

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (3.2)$$

Il comportamento viscoso è caratteristico dei fluidi. In questi sistemi una sollecitazione applicata si traduce in una deformazione che aumenta proporzionalmente con il tempo fino a quando la sollecitazione non viene rimossa. Rispetto al comportamento elastico una volta che la sollecitazione viene rimossa la deformazione viene completamente mantenuta: l'energia viene persa nel materiale. La relazione che regola lo sforzo e la deformazione è la legge di Newton, riportata nell'Equazione 3.3 [26] in cui σ è lo sforzo, μ la viscosità del materiale e $\dot{\epsilon}$ il gradiente di velocità.

$$\sigma = \mu \cdot \dot{\epsilon} \quad (3.3)$$

Un materiale polimerico presenta un comportamento viscoelastico ovvero, a seconda delle condizioni di sforzo, velocità di deformazione e temperatura può mostrare sia un comportamento elastico sia un comportamento viscoso. A basse temperature, ovvero sotto la temperatura di transizione vetrosa i polimeri si comportano come solidi elastici recuperando completamente la deformazione una volta rilasciata la sollecitazione. Al contrario ad elevate temperature, ovvero sopra la temperatura di transizione vetrosa e di fusione il comportamento è di tipo viscoso.[17]

Se al posto di andare a studiare il comportamento del materiale in funzione della temperatura, viene valutato in funzione dello sforzo applicato, come nel caso di una prova di trazione, è possibile, anche in questo caso, trovare i due comportamenti (elastico e viscoso) all'interno dello stesso provino. Per bassi sforzi applicati il materiale si comporta come un solido elastico in cui la deformazione può essere completamente superata e il provino non viene deformato irreversibilmente. Raggiunto il valore soglia di carico applicato,

sforzo di snervamento, il materiale inizia a deformarsi plasticamente oltre a mantenere la deformazione elastica, mostrando un comportamento riconducibile a quello viscoso dei fluidi. Superato lo sforzo di snervamento il materiale polimerico non riesce più a recuperare completamente la deformazione sotto sforzo e una volta rimossa la sollecitazione, è recuperata solamente la componente elastica della deformazione totale. A seguito di una deformazione plastica il provino polimerico è irreversibilmente deformato e non può tornare alla sua forma originale.[17]

Mediante un'analisi DMA è possibile valutare la risposta complessa di un materiale polimerico sottoponendolo ad uno stress di tipo sinusoidale. Nel caso di un materiale puramente elastico, sforzo e deformazione sono in fase, nel caso di un materiale puramente viscoso sforzo e deformazione risultano fuori fase di 90° . In Figura 3.8 viene mostrato un esempio di comportamento elastico e viscoso se viene applicato uno sforzo sinusoidale.[26] Nel caso specifico di un materiale viscoelastico la risposta sarà un ibrido tra i due comportamenti. Lo stress e la deformazione saranno fuori fase di una certa quantità nota come angolo di fase, comunemente indicata come delta (δ). Un piccolo angolo di fase indica un'elevata elasticità mentre un grande angolo di fase è associato a proprietà altamente viscoso. Nel caso di uno sforzo di trazione o flessione, la risposta complessa del materiale si risolve nel modulo elastico di tipo conservativo "storage modulus" (E') e nel modulo viscoso o dissipativo "loss modulus" (E''). Se invece, la deformazione è misurata a partire da uno sforzo di taglio sono misurati i moduli G' e G'' .[26]

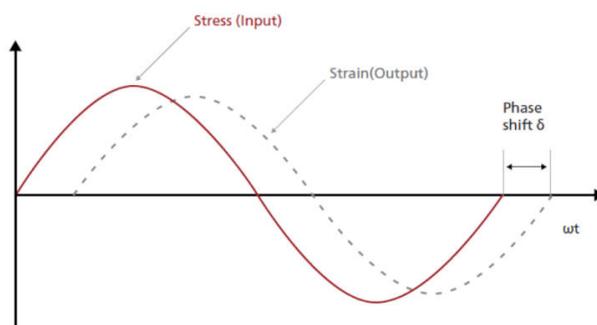


Figura 3.8: Grafico dello sforzo e della deformazione sinusoidale in una prova DMA.[27]

3.5.1 Modalità di analisi

Il campione polimerico è inserito nella camera di misura ed è fissato nella testa dello strumento. Una volta posizionato il provino, viene applicata una forza sinusoidale in trazione. La deformazione causata da tale forza viene rilevata e viene misurata la relazione tra deformazione e sforzo applicato. Mettendo in grafico lo sforzo o la deformazione in funzione della temperatura (o del tempo) si possono ricavare importanti informazioni su parametri quali elasticità e viscosità del materiale.[28]

L'analisi termomeccanica dei biopolimeri per il seguente lavoro di tesi è stata effettuata con

uno strumento "Triton Technology" ed è eseguita applicando una sollecitazione di trazione uniassiale alla frequenza di 1 Hz ai provini polimerici con una velocità di riscaldamento di 3°C/min. La temperatura iniziale si attesta sul valore di -80°C, temperatura raggiunta raffreddando la camera di prova con azoto liquido. Le misurazioni sono state eseguite per rilevare le componenti elastiche E' ed E'' (rispettivamente "storage modulus" e "loss modulus") del modulo del materiale polimerico e la temperatura di transizione vetrosa (T_g) come massimo della curva " $\tan \delta$ ". I provini utilizzati sono rettangolari e hanno dimensioni di 50 mm x 10 mm x 1 mm e sono stati prodotti tramite la stampa 3D.

3.6 Analisi di densità

3.6.1 Analisi di densità al gas picnometro

Le analisi al gas picnometro sono effettuate al fine di andare a verificare la densità di un materiale, sia esso massivo o allo stato particellare di polvere. Nel caso del lavoro di tesi, le densità dei pellet polimerici e delle particelle di polvere sono confrontate per verificare che non siano avvenute delle variazioni di densità a seguito del processo produttivo della polvere, a causa della presenza di contaminazioni o di porosità chiuse.

Modalità di analisi

Un picnometro a gas è costituito da due camere: una contiene il campione, che può essere scambiata come dimensione in funzione del quantitativo di materiale sotto osservazione, mentre, la seconda camera è di tipo fisso di cui è noto il volume mediante calibrazione. Il dispositivo comprende: una valvola per ammettere un gas sotto pressione in una delle camere, un dispositivo di misurazione della pressione a trasduttore collegato alla prima camera, un percorso valvolare che collega le due camere e uno sfiato valvolare sulla seconda delle camere.[29] Per effettuare le misurazioni di densità sui biopolimeri PBS e PBAT è stato utilizzato un Gas Picnometro "Ultrapyc 5000" dell'azienda "Anton Paar" in cui viene flussato Argon.

Il funzionamento procede in questo modo[29]:

- Lo strumento prima del suo utilizzo viene calibrato per andare a valutare il volume del riferimento e della cella del campione vuota.
- Una volta inserito il campione nello strumento viene effettuato un processo preliminare di "purging" in cui il gas viene fatto fluire in entrambe le camere e viene lasciato fuoriuscire dalla valvola di sfiato senza effettuare nessun tipo di prova.
- Terminato il processo di "purging" le valvole vengono chiuse. A seconda della tipologia di campione (se massivo o allo stato di polvere), in un secondo momento, viene aperta la prima valvola e viene saturata la camera del riferimento con un valore di pressione prestabilito.
- Raggiunto un equilibrio di pressione nella camera del riferimento viene registrata la pressione, viene chiuso l'ingresso del gas nella prima camera e viene aperta la valvola

di collegamento con il campione. In questo modo il gas è in grado di espandersi nella seconda camera. A seconda del volume di materiale presente nella camera del campione, il trasduttore misurerà una variazione della pressione del gas.

- Una volta raggiunto un equilibrio lo strumento registrerà il valore di pressione dopo l'espansione nella seconda camera.
Lo strumento, in funzione di questo valore, conoscendo tramite calibrazione il volume delle celle vuote, è in grado di valutare il volume totale del campione in esame.
- Conoscendo il valore di volume e il valore di peso del campione (inserito manualmente dall'operatore prima dell'analisi), lo strumento restituisce un valore di densità.
- Una volta terminata la prima misura il gas viene lasciato fluire dalla valvola di sfiato. Lo strumento, in questo modo, è pronto per ricominciare una nuova misurazione. Prima di aprire la camera ed effettuare una nuova calibrazione, la misurazione del volume viene ripetuto un numero sufficiente di volte in modo tale da avere un valore di densità che sia il più corretto possibile. Raggiunto un valore di densità sufficientemente stabile la misurazione su uno specifico campione può essere conclusa.

3.6.2 Analisi di densità utilizzando il principio di Archimede

Per valutare la densità dei pezzi stampati sono state effettuate delle prove di densità andando ad utilizzare il principio di Archimede, in quanto le analisi di densità al gas picnometro non riescono a considerare nel calcolo della densità la porosità aperta del materiale, in quanto il gas riempie queste cavità e i risultati ottenuti di densità possono essere sovrastimati rispetto a quelli reali. Come riportato negli standard della prova B962 [30] l'analisi prevede di andare a pesare gli oggetti stampati SLS in tre differenti condizioni:

1. in aria prima di immergere i pezzi in un liquido dalla densità nota;
2. nel liquido, una volta immerso il pezzo e posizionato nel relativo supporto della bilancia;
3. in aria una volta estratto il pezzo dal liquido ed effettuato un passaggio di asciugatura manuale per eliminare il liquido in eccesso dalla superficie.

Il liquido utilizzato è stato il 2-propanolo (alcool isopropilico) dalla densità nota di 0.785 g/cm^3 .

Le densità dei pezzi stampati, come previsto dagli standard della prova, sono state calcolate utilizzando la Formule 3.4 per la densità considerando la porosità totale presente nel materiale (sia aperta che chiusa) e la Formula 3.5 per la densità considerando solamente la percentuale di porosità chiusa presente nei provini tridimensionali stampati.

$$\rho_{polimero} = \frac{W_{air} \cdot \rho_{liq}}{(W_{fin} - W_{liq})} \quad (3.4)$$

$$\rho_{polimero} = \frac{W_{air} \cdot \rho_{liq}}{(W_{air} - W_{liq})} \quad (3.5)$$

In entrambe le equazioni: W_{air} è il peso in grammi del campione in aria, W_{liq} è il peso in grammi del campione immerso nel liquido, W_{fin} è il peso in grammi del campione dopo essere stato estratto dal liquido e ρ_{liq} è la densità del liquido in cui sono immersi i campioni.

3.7 Stampante laser a letto di polvere

La stampante laser a letto di polvere (SLS) utilizzata per l'ottenimento dei pezzi 3D è stata la "*SNOWWHITE*²" della "SHAREBOT", la quale utilizza un fascio laser a CO_2 emesso ad una lunghezza d'onda di $10.6 \mu m$, con una potenza massima di 14 W . Il riscaldamento ambientale della camera di stampa viene effettuato mediante quattro lampade infrarosse poste al di sopra del letto di polvere. Il sistema, inoltre, presenta una "recoating blade", una sorta di lama che serve a spargere la polvere polimerica. Un'immagine della stampante a letto di polvere usata è riportata in Figura 3.9.



Figura 3.9: Stampante laser "*SNOWWHITE*²" [31]

Obiettivi della tesi

Nel seguente lavoro di tesi due materiali polimerici biodegradabili, il PBAT e il PBS, sono stati utilizzati per realizzare oggetti tridimensionali mediante la tecnica di stampa additiva a letto di polvere.

I due biopolimeri, fino ad ora, non erano mai stati studiati per questo tipo di applicazioni e di conseguenza anche il processo di produzione della polvere a partire dai granuli polimerici per questi specifici materiali non risultava presente in letteratura. Il lavoro di ricerca è quindi incentrato, per quanto concerne questi due materiali polimerici innovativi, sull'ottenimento di particelle di polvere polimerica dalla forma sferica e dalla taglia granulometrica inferiore ai 100 μm con il metodo di dissoluzione e precipitazione e successivamente sulla stampa SLS di piccoli pezzi 3D.

Sia il PBAT che il PBS sono stati sottoposti ad analisi di caratterizzazione e, dove possibile, sono stati confrontati tra di loro per individuare similitudini e differenze nel processo che porta all'ottenimento di oggetti tridimensionali a partire dai pellet polimerici.

Capitolo 4

PRODUZIONE DELLA POLVERE POLIMERICA TRAMITE DISSOLUZIONE E PRECIPITAZIONE CON SOLVENTE

4.1 Metodo di produzione della polvere polimerica

Il processo di produzione della polvere polimerica tramite dissoluzione e precipitazione permette di produrre particelle di forma sferica e di dimensione inferiore ai $100\ \mu\text{m}$, con una buona resa nell'ottenimento di polvere a partire dai pellet polimerici. Questo metodo prevede l'utilizzo di un solvente organico per la fase di dissoluzione. Nel nostro caso è stato scelto come solvente il cloroformio, la cui formula chimica viene riportata in Figura 4.1. Il cloroformio utilizzato è stato prodotto dalla "Sigma-Aldrich".

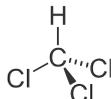


Figura 4.1: Formula chimica cloroformio.

4.1.1 Produzione della polvere di PBAT

I granuli polimerici di PBAT utilizzati per la produzione della polvere sono stati prodotti dall'azienda "NaturePlast" [32]. Nelle schede tecniche fornite dall'azienda che produce

questo materiale polimerico vengono riportate sia alcune delle proprietà generali del biopolimero sia alcune indicazioni relative ai processi produttivi e allo stoccaggio del prodotto. Il metodo sperimentale utilizzato per la produzione di polvere polimerica è stato la dissoluzione con solvente e successiva precipitazione.

Nel caso specifico del PBAT, il procedimento ha coinvolto le seguenti fasi:

- Inizialmente sono stati pesati con una bilancia analitica 4 g di granuli di PBAT in un contenitore dove successivamente sono stati aggiunti 55 mL di cloroformio.
- I componenti sono stati miscelati a temperatura ambiente con un agitatore magnetico fino a completa dissoluzione del polimero. Il tempo impiegato per lo scioglimento è stato di circa 25 minuti.
- Separatamente, è stata preparata una soluzione acquosa precipitante di PVA (alcool polivinilico) allo 0.25% in peso. Quindi, utilizzando un imbuto gocciolatore, la soluzione cloroformio-PBAT è stata aggiunta goccia a goccia alla soluzione acqua/PVA mantenendo in agitazione la soluzione. La velocità di rotazione impostata è stata di 700 rpm ed è stata mantenuta costante durante tutta la reazione. Il PVA utilizzato, il Mowiol 8-88, è prodotto dall'azienda "Sigma-Aldrich".
- La miscela è stata mantenuta in agitazione per 7 ore, sempre a temperatura ambiente, per favorire il completo allontanamento del cloroformio residuo e la formazione della polvere polimerica.
- Al termine della reazione, la soluzione in cui si è formata la polvere di polimero è stata filtrata tramite un filtro ceramico poroso e lavata abbondantemente con acqua distillata per eliminare possibili residui di soluzione di PVA- H_2O . Per svolgere questo passaggio è stata utilizzata una beuta da vuoto con pompa ad acqua.
- La polvere ottenuta è stata essiccata a 40°C tutta la notte per eliminare l'eventuale acqua residua.
- Infine, il materiale polimerico ottenuto, dopo essere stato pesato, è stato setacciato in modo che rimanessero solamente particelle con dimensione granulometrica inferiore ai 100 μm . Questo passaggio è avvenuto in maniera manuale con un setaccio in materiale metallico con maglie di dimensione di 100 μm .

4.1.2 Produzione della polvere di PBS

I granuli polimerici di PBS utilizzati per la produzione della polvere sono stati prodotti dall'azienda "NaturePlast" [32]. Nelle schede tecniche fornite dall'azienda che produce questo materiale polimerico vengono riportate sia alcune delle proprietà generali del biopolimero sia alcune indicazioni relative ai processi produttivi e allo stoccaggio del prodotto. Il metodo sperimentale utilizzato per la produzione di polvere polimerica è stato la dissoluzione con solvente e successiva precipitazione.

Nel caso specifico del PBS, il procedimento ha coinvolto le seguenti fasi:

- Inizialmente sono stati pesati con una bilancia analitica 4 g di granuli di PBS in un contenitore dove successivamente sono stati aggiunti 65 mL di cloroformio.
- I componenti sono stati miscelati a temperatura ambiente con un agitatore magnetico fino a completa dissoluzione del polimero. Il tempo impiegato per lo scioglimento è stato di circa 25 minuti.
- Separatamente, è stata preparata una soluzione acquosa precipitante di PVA (alcool polivinilico) allo 0.25% in peso. Quindi, utilizzando un imbuto gocciolatore, la soluzione cloroformio-PBS è stata aggiunta goccia a goccia alla soluzione acqua/PVA mantenendo in agitazione la soluzione. La velocità di rotazione impostata è stata di 750 rpm ed è stata mantenuta costante durante tutta la reazione. Il PVA utilizzato, il Mowiol 8-88, è prodotto dall'azienda "Sigma-Aldrich".
- La miscela è stata mantenuta in agitazione per 7 ore, sempre a temperatura ambiente, per favorire il completo allontanamento del cloroformio residuo e la formazione della polvere polimerica.
- Al termine della reazione, la soluzione in cui si è formata la polvere di polimero è stata filtrata tramite un filtro ceramico poroso e lavata abbondantemente con acqua distillata per eliminare possibili residui di soluzione di PVA- H_2O . Per svolgere questo passaggio è stata utilizzata una beuta da vuoto con pompa ad acqua.
- La polvere ottenuta è stata essiccata a 70°C tutta la notte per eliminare l'eventuale acqua residua.
- Infine, il materiale polimerico ottenuto, dopo essere stato pesato, è stato setacciato in modo che rimanessero solamente particelle con dimensione granulometrica inferiore ai 100 μm . Questo passaggio è avvenuto in maniera manuale con un setaccio in materiale metallico con maglie di dimensione di 100 μm .

4.2 Risultati sperimentali

Sono adesso presentati i risultati relativi alla produzione della polvere polimerica dei due biopolimeri attraverso il metodo di dissoluzione e precipitazione con solvente. Per riassumere al meglio il lavoro svolto, vengono riportati nelle Tabelle 4.1 e 4.2 i dati relativi rispettivamente alla produzione di polvere di PBAT e a quella di PBS. Nelle tabelle sopracitate sono presenti:

1. un codice identificativo della polvere utilizzato per caratterizzare i campioni di polvere nelle analisi termiche e morfologiche;
2. i grammi di polvere ottenuti in seguito al processo di setacciatura manuale inteso come i grammi di polvere che presentano una granulometria inferiore ai 100 μm che possono essere utilizzati nel processo di stampa SLS;
3. i grammi di polvere totale ottenuti dopo il processo di essiccazione;
4. la resa percentuale complessiva del processo di produzione della polvere (η_{tot}): valore ottenuto dividendo i grammi di polvere con granulometria inferiore ai 100 μm con i grammi di polimero in forma granulare che sono stati disciolti in solvente. La resa percentuale viene calcolata utilizzando la Formula 4.1 (W= valore di peso in grammi);

$$\eta_{tot} = \frac{W_{part.dim < 100\mu m}}{W_{pellet_disciolti}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

5. la resa percentuale del processo di setacciatura ($\eta_{setacciatura}$): valore ottenuto dividendo i grammi di polvere con granulometria inferiore ai 100 μm con i grammi di polvere polimerica ottenuti dopo il processo di essiccazione. La resa percentuale viene calcolata utilizzando la Formula 4.2 (W= valore di peso in grammi);

$$\eta_{setacciatura} = \frac{W_{part.dim < 100\mu m}}{W_{polvere_post_essiccazione}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

La resa della reazione non risulta essere sempre costante nel tempo; questo può essere sicuramente imputabile alle possibili variazioni di temperatura ambientale, alle perdite di materiale lungo la catena del processo produttivo e al corretto svolgimento dei passaggi. In modo particolare, la maggior parte delle perdite di materiale potrebbe derivare dai residui di polvere che rimangono nella strumentazione (becker e gocciolatori) durante le fasi del processo. Le perdite di polvere durante la fase di setacciatura sono invece causate dall'ottenimento di una granulometria non omogenea con particelle con taglia superiore ai 100 μm .

Tabella 4.1: Tabella Risultati della produzione della polvere in PBAT tramite il processo di dissoluzione e precipitazione con solvente.

Campione polvere	Particelle dim < 100 μm [g]	Polvere essiccata totale [g]	Resa complessiva [%]	Resa dello step di setacciatura [%]
P1_01	3.380	0.880	22.0	26.0
P1_02	3.568	0.390	9.8	10.9
P1_03	3.320	1.933	48.3	58.2
P1_04	3.315	1.532	38.3	46.2
P1_05	3.471	2.368	59.2	68.2
P1_06	3.653	1.844	46.1	50.5
P1_07	7.229	5.573	69.7	77.1
P1_08	7.099	5.110	63.9	72.0
P1_09	30.256	23.986	75.0	79.3
P1_10	30.152	25.885	80.9	85.8
TOTALE	95.443	69.501		

Tabella 4.2: Tabella Risultati della produzione della polvere in PBS tramite il processo di dissoluzione e precipitazione con solvente.

Campione polvere	Particelle dim < 100 μm [g]	Polvere essiccata totale [g]	Resa complessiva [%]	Resa dello step di setacciatura [%]
P2_01	3.142	0.307	7.7	9.8
P2_02	7.407	4.605	57.6	62.2
P2_03	7.449	5.704	71.3	76.6
P2_04	7.754	5.126	64.1	66.1
P2_05	7.552	4.152	51.9	55.0
P2_06	14.940	10.389	64.9	69.5
P2_07	7.744	5.494	68.7	70.9
P2_08	14.864	12.135	75.8	81.6
TOTALE	70.852	47.912		

4.2.1 Confronto PBAT-PBS: fase di produzione della polvere polimerica

Una volta ultimate le reazioni, si può trarre un primo confronto tra i due materiali polimerici oggetto dello studio, PBAT e PBS. Entrambi i materiali possono essere processati con la tecnica di dissoluzione-precipitazione con solvente e le polveri finali ottenute dopo setacciatura mostrano una resa di circa il 60%. Il PBAT risulta avere una resa del processo migliore rispetto al PBS a seguito della fase di setacciatura. Questo può essere dovuto al numero di particelle che vengono ottenute, che risulta essere molto costante e non è presente un elevato numero di particelle con taglia granulometrica superiore ai 100 μm . Nel caso del PBS, invece, per quanto il processo possa essere ottimizzato, risulta sempre presente una frazione di particelle con taglia decisamente superiore a quella del setaccio.

4.3 Risultati delle analisi termiche

Le polveri polimeriche prodotte utilizzando i materiali polimerici in esame sono state caratterizzate con analisi TGA e DSC al fine di valutare le loro proprietà termiche.

La TGA è stata utilizzata per indagare la degradazione del materiale polimerico sia nella forma di pellet che come polvere polimerica. Confrontando poi le curve relative alla degradazione possono essere svolte delle valutazioni in merito alle possibili differenze, se presenti, tra granuli e polvere del biopolimero. Vengono confrontati: la temperatura onset (inizio perdita di peso), il possibile residuo a elevata temperatura e i picchi ottenuti dalla derivata prima della curva gravimetrica (massime velocità di perdita di peso).

La DSC, invece, è stata utilizzata per verificare le caratteristiche termiche delle polveri polimeriche. Attraverso i picchi endotermici ed esotermici vengono indagate: la temperatura di fusione T_m , la temperatura di cristallizzazione T_c e, sebbene con maggiore difficoltà, la temperatura di transizione vetrosa T_g , nel caso dei polimeri semicristallini. L'analisi di questi parametri è di fondamentale importanza soprattutto in vista della successiva fase di stampa per individuare al meglio la finestra di sinterizzazione.

Da questa analisi inoltre siamo in grado di determinare il grado di cristallinità dei biopolimeri andando a confrontare l'entalpia di fusione ottenuta calcolando l'area sottesa dalla curva relativa al processo di fusione e il valore presente in letteratura, usando la formula 3.1.

4.3.1 TGA

L'analisi TGA è stata effettuata per andare ad indagare le temperature caratteristiche di degradazione dei due materiali polimerici e verificare se siano state apportate delle modifiche a queste proprietà con il processo di dissoluzione e precipitazione con solvente. Nelle Figure 4.2 e 4.3 sono riportate le curve relative alle analisi termo-gravimetriche nel caso del PBAT, sotto forma di granulo e polvere prelevata dal campione P1_10 e del PBS in granulo e come polvere prelevata dal campione P2_03. Ciascun grafico riporta una curva relativa al granulo polimerico di colore nero e una curva relativa all'analisi svolta sulla polvere polimerica di colore magenta.

Nella Figura 4.4 e nella Figura 4.5 sono riportate invece le derivate prime delle curve gravimetriche per i due polimeri sia nel caso del granulo che della polvere. Come si può notare non ci sono significativi cambiamenti di comportamento tra la polvere e il granulo polimerico sia nel caso del PBAT che per il PBS. Questo risultato è una conferma del fatto che le modifiche apportate al polimero mediante il processo di dissoluzione e precipitazione con solvente riguardano solamente la forma fisica del polimero. Il processo non ha avuto alcun effetto sulle proprietà termiche dei due polimeri. Attraverso il metodo di preparazione delle polveri utilizzato si passa da granuli di dimensione millimetrica ad una polvere di dimensione inferiore ai 100 μm , senza alcuna modifica significativa delle proprietà termiche del materiale.

In Tabella 4.3a e 4.3b, sono riportati alcuni dati che si possono estrapolare dai grafici delle TGA per effettuare il confronto.

- Il valore T_{onset} indica l'inizio della degradazione del campione e viene valutato a partire dalla curva TGA una volta raggiunto un valore di peso percentuale pari al

98%: valore stabilito arbitrariamente per evitare di considerare come inizio della degradazione una possibile eliminazione di H_2O .

- Il valore di T max risulta essere la massima velocità di perdita di peso ed è ottenibile come valore di temperatura corrispondente al picco della derivata prima della curva termo-gravimetrica.
- Il valore percentuale del residuo viene valutato dal grafico della curva TGA: risulta essere il valore corrispondente lungo l'asse delle ordinate raggiunta la temperatura di 900°C, temperatura in cui termina l'analisi.
- Il valore T max 2 è un dato di temperatura ottenibile nuovamente da un massimo locale dalla derivata prima della curva gravimetrica ed è conseguenza di un aumento della velocità di degradazione che avviene a più alta temperatura.

Il residuo al termine della prova, ossia a 900°C, risulta essere circa l'1%, un valore basso ma non precisamente uguale a zero, che potrebbe essere ricondotto alla presenza di possibili additivi o cariche inorganiche nella formulazione del granulo che, di conseguenza, si trovano anche nella polvere.

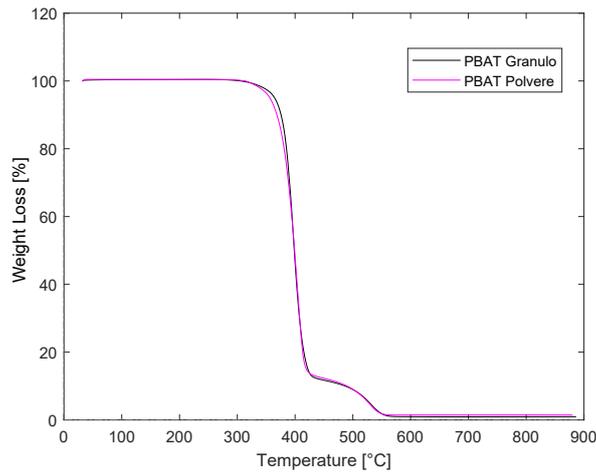


Figura 4.2: Analisi TGA della polvere di PBAT prelevata dal campione P1_10.

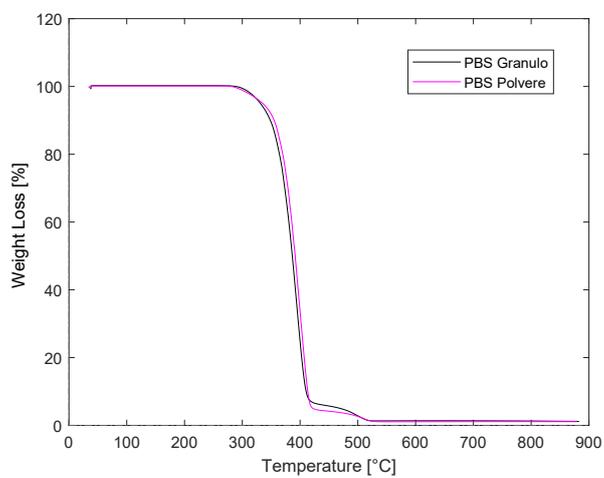


Figura 4.3: Analisi TGA della polvere di PBS prelevata dal campione P2_03.

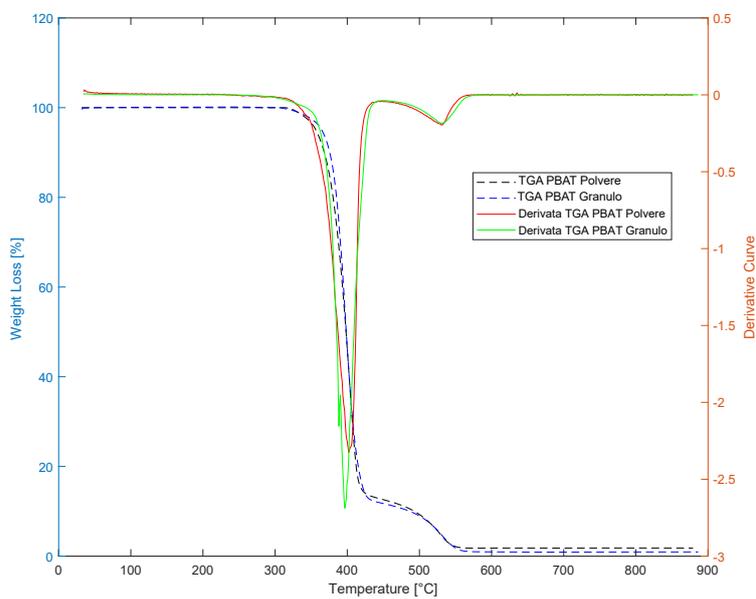


Figura 4.4: Immagini di confronto tra le derivate delle curve TGA nel caso del PBAT.

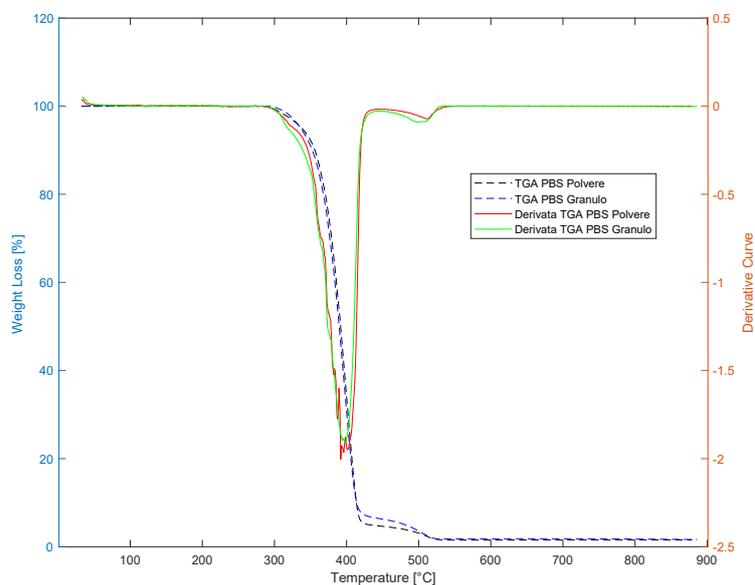


Figura 4.5: Immagini di confronto tra le derivate delle curve TGA nel caso del PBS.

Tabella 4.3: Tabelle riassuntive dei risultati ricavati dai grafici delle curve termogravimetriche dei due biopolimeri: (a) informazioni relative alla polvere di PBAT, (b) informazioni relative alla polvere di PBS.

(a)			(b)		
PBAT	Granulo	Polvere	PBS	Granulo	Polvere
T onset [°C]	330	329	T onset [°C]	311	307
T max [°C]	397	402	T max [°C]	399	392
Residuo [%]	0.9	1.7	Residuo [%]	1.6	1.5
T max 2 [°C]	531	531	T max 2 [°C]	504	510

4.3.2 DSC

L'analisi DSC è stata effettuata per caratterizzare la temperatura di fusione e quella di cristallizzazione dei due polimeri. Queste informazioni sono state utilizzate per individuare la finestra di sinterizzazione per il processo di stampa SLS. Vengono riportate nelle Figure 4.6 e 4.7 le analisi DSC delle polveri polimeriche. Per la calorimetria differenziale a scansione del biopolimero PBAT viene utilizzata la polvere *P1_05* mentre per il biopolimero PBS viene utilizzata la polvere *P2_08*. In Tabella 4.4 e 4.5 vengono riportati i principali dati che si possono estrapolare dall'analisi DSC.

Discussione risultati analisi DSC

Nell'analisi DSC del polimero PBAT è mostrata la presenza di due differenti temperature di fusione: una a temperatura inferiore intorno ai 50 °C e una a temperatura superiore intorno ai 115 °C. Il primo picco potrebbe essere associato alla fusione di piccoli domini cristallini presenti all'interno del materiale. Essendo il PBAT un co-poliestere, molto probabilmente, la temperatura di fusione a 50°C è causata dai domini della componente PBA (polibutilen adipato).[33] Il picco a più alta temperatura corrisponde invece a domini cristallini della componente PBT (polibutilen tereftalato). Entrambi questi picchi risultano essere larghi e molto spanciati, il che indica che la percentuale cristallina nel materiale risulta essere piuttosto bassa.[33]

Nell'analisi termica DSC del PBS si evidenziano invece sia un picco di cristallizzazione che di fusione piuttosto netti. Queste caratteristiche sono riconducibili ad un grado di cristallinità molto più elevato rispetto al caso del PBAT.

Al fine di andare a valutare con maggiore precisione il grado di cristallinità del materiale, il picco endotermico di fusione viene integrato: è quindi calcolata l'area sottesa alla curva. Questo valore, definito come "entalpia di fusione", viene confrontato con il valore tabulato in letteratura di entalpia per un materiale 100 % cristallino (Formula 3.1). Viene così calcolata la percentuale cristallina della polvere polimerica.

Il valore tabulato di entalpia di fusione per il PBAT 100 % cristallino è di 114.0 J/g [34] mentre per il PBS si attesta sul valore di 110.3 J/g [35].

L'entalpia di fusione calcolata attraverso l'analisi dell'area sottesa del picco di fusione per il PBAT è pari a 4.8 J/g e di conseguenza il materiale presenta una percentuale cristallina del 4.2 % (Formula 3.1).

L'entalpia di fusione calcolata dal grafico attraverso l'analisi dell'area sottesa del picco di fusione per il PBS è invece pari a 94.7 J/g e di conseguenza il materiale presenta una percentuale cristallina del 85.9 % (Formula 3.1).

Da queste valutazioni è possibile affermare che il biopolimero PBS è maggiormente cristallino rispetto al PBAT e questo ha portato ad un diverso risultato a seguito della fase di stampa a letto di polvere (SLS).

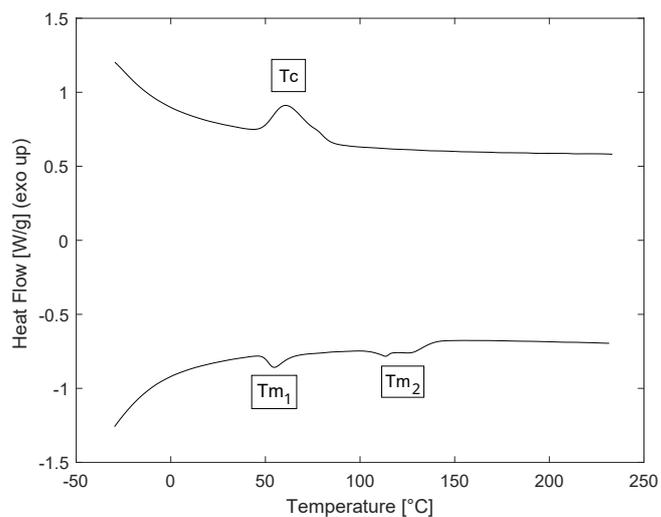


Figura 4.6: Analisi DSC del campione di polvere di PBAT P1_05.

Tabella 4.4: Tabella dati ricavati dall'analisi DSC del PBAT.

PBAT	VALORE
T_c	61 °C
T_{m1} peak	55 °C
T_{m1} onset	45 °C
T_{m2} peak	113 - 115 °C
T_{m2} onset	103 °C

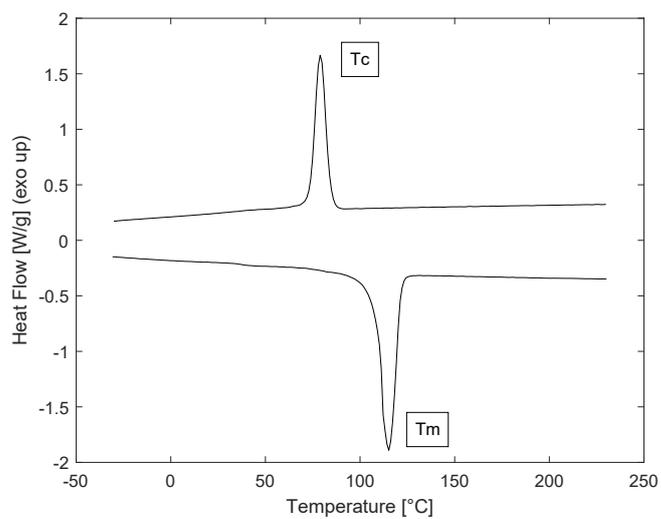


Figura 4.7: Analisi DSC del campione di polvere di PBS *P2_08*.

Tabella 4.5: Tabella dati ricavati dall'analisi DSC PBS.

PBS	VALORE
T_c	79 °C
T_m peak	115 °C
T_m onset	98 °C

4.4 Risultati dell'analisi morfologica (SEM)

Le analisi morfologiche SEM, eseguite con un microscopio a scansione elettronica (SEM), sono state necessarie per valutare la forma e la dimensione delle particelle polimeriche della polvere ottenuta attraverso il metodo di dissoluzione e precipitazione con solvente. Nelle Figure 4.8 e 4.9 sono riportate due micrografie SEM effettuate sulla polvere del biopolimero PBAT relative ai campioni di polvere *P1_05* e *P1_01*.

Nelle Figure 4.10 e 4.11 sono riportate le immagini SEM del polimero PBS relative al campione di polvere *P2_05*.

Per ogni immagine vengono riportati: la scala dimensionale per la misurazione dei granuli polimerici e l'ingrandimento.

Analizzando i risultati ottenuti dall'analisi SEM, è possibile affermare che le particelle presentano una geometria sferica e una dimensione granulometrica inferiore ai 100 μm . Questi risultati erano prevedibili in quanto a valle del processo di produzione della polvere viene svolto un processo di setacciatura manuale che separa le particelle più fini da quelle con taglia superiore ai 100 μm . Dalle analisi, inoltre, si può notare come la maggior parte delle particelle abbia una taglia di circa 50 μm , ma siano presenti anche particelle con taglia decisamente inferiore che presentano ugualmente geometria sferica. Solo mediante un'analisi di distribuzione granulometrica si può conoscere in maniera più approfondita la dimensione delle particelle di polvere polimerica prodotta.

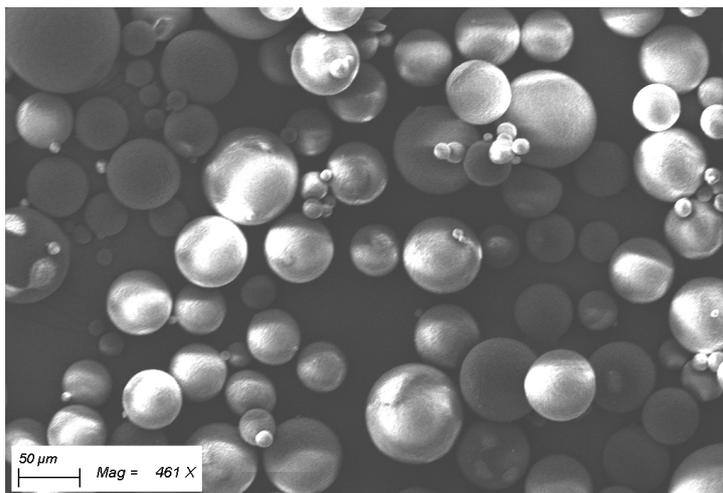


Figura 4.8: Immagine SEM relativa al campione di PBAT *P1_05*. Micrografia ad ingrandimento 461x.

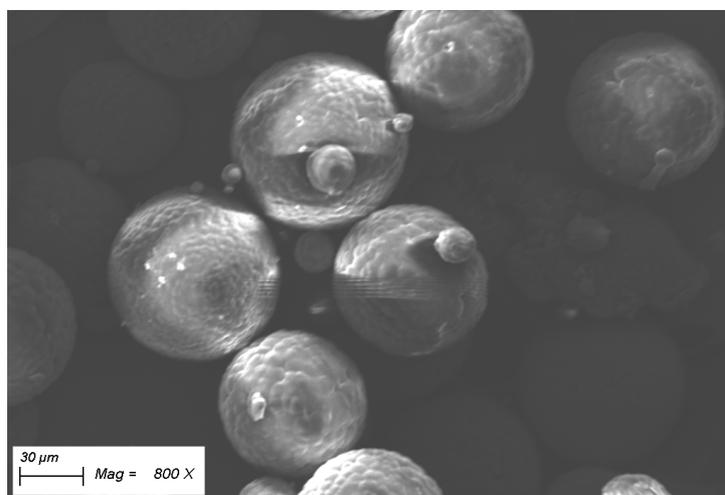


Figura 4.9: Immagine SEM relativa al campione di PBAT *P1_01*. Micrografia ad ingrandimento 800x.

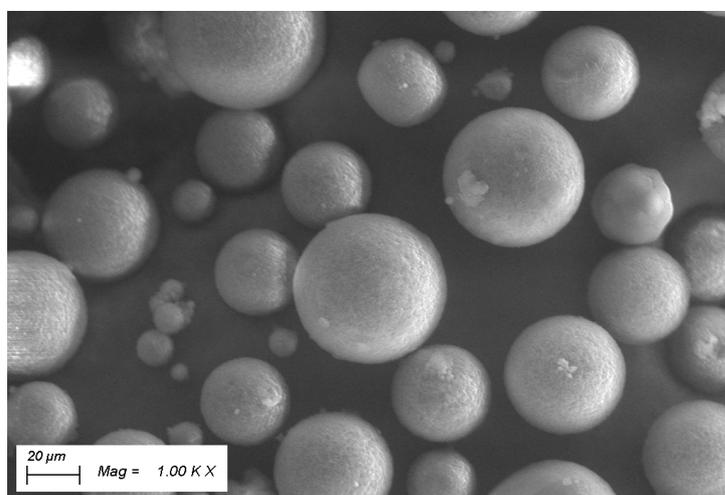


Figura 4.10: Immagine SEM relativa al campione di PBS *P2_05*. Micrografia a ingrandimento 1000x.

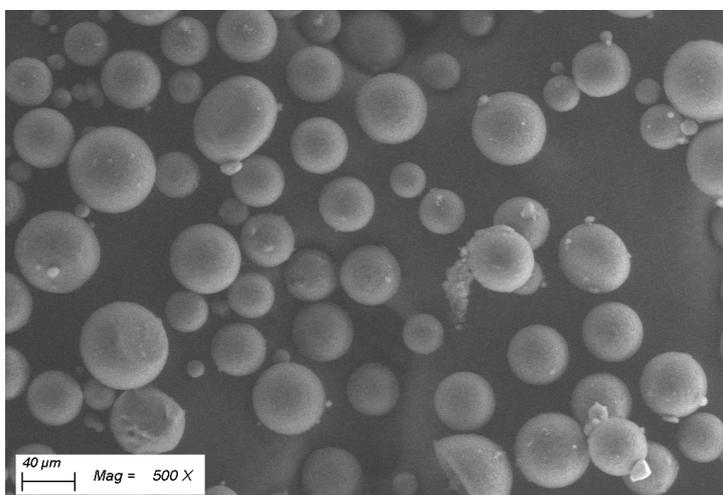


Figura 4.11: Immagine SEM relativa al campione di PBS *P2_05*. Micrografia a ingrandimento 500x.

4.5 Risultati dell'analisi granulometrica

Per riuscire a ricavare la distribuzione granulometrica delle particelle viene effettuata un'analisi di immagine sulla polvere polimerica. Nello specifico, sono prelevati dei campioni di particelle polimeriche dei due biopolimeri dalla produzione complessiva di polvere e sono svolte le analisi di caratterizzazione

Lo strumento che effettua la caratterizzazione restituisce una serie di proprietà morfologiche delle particelle di polvere e i relativi grafici della distribuzione differenziale. In Figura 4.12 e 4.13 sono mostrate le curve relative alla distribuzione granulometrica delle particelle (distribuzione differenziale del diametro equivalente ovvero il diametro di un cerchio avente la stessa area della particella sottoposta ad analisi di immagine) e della distribuzione della "Circolarità" delle particelle per ognuno dei due materiali polimerici.

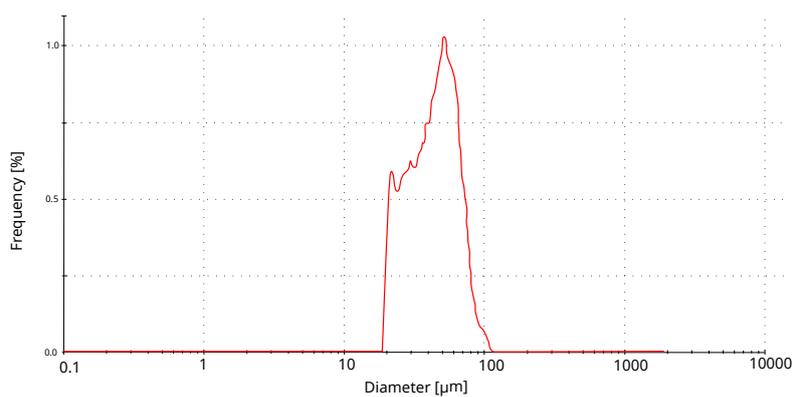
Da questi risultati si può affermare che le particelle di entrambi i materiali presentano una taglia compresa tra i 20 e i 100 μm con un picco nella distribuzione tra i 40 e i 50 μm . Il biopolimero PBAT, tuttavia, risulta avere una curva più irregolare e non segue perfettamente l'andamento della Distribuzione Normale (Curva di Gauss).

Il fattore di "Circolarità", invece, viene calcolato mediante la Formula 4.3 in cui f_{circ} è la "Circolarità", A è l'area della particella sotto osservazione e P è il perimetro della particella in analisi. I valori di area e perimetro sono calcolati automaticamente dal software che effettua le analisi. Più la "Circolarità" si avvicina al valore unitario e maggiormente la particella presenterà una forma circolare.[25]

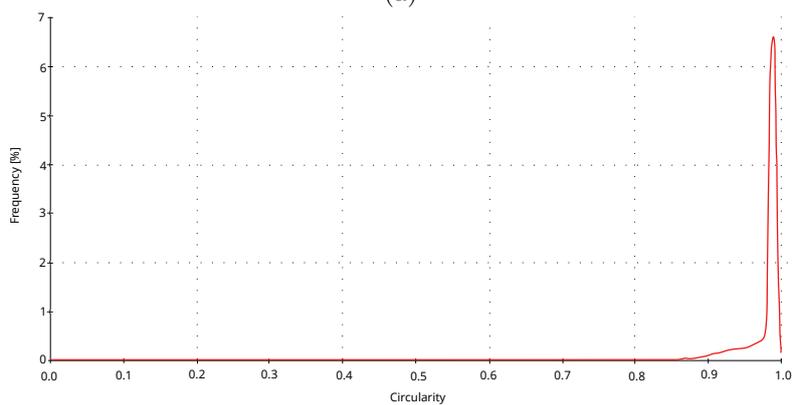
$$f_{circ} = \frac{4\pi \cdot A}{P^2} \quad (4.3)$$

Analizzando la distribuzione della "Circolarità" delle particelle è possibile quindi affermare che quasi la totalità delle particelle presenta un valore pari a 1 e di conseguenza la maggior parte delle particelle di polvere di entrambi i biopolimeri risulta avere una morfologia sferica.

L'analisi granulometrica svolta sui due materiali bio-polimerici conferma i risultati delle analisi morfologiche SEM. Le particelle di polvere presentano una geometria sferica e una dimensione inferiore ai 100 μm .

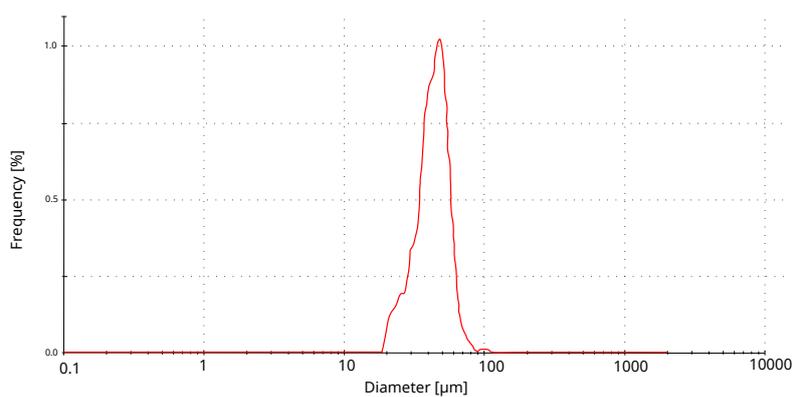


(a)

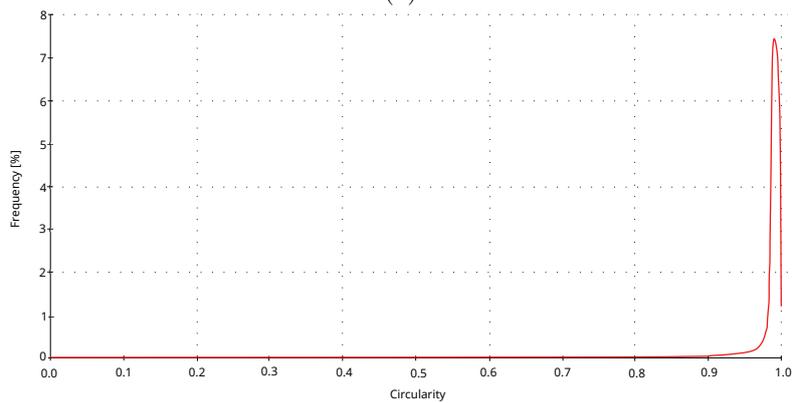


(b)

Figura 4.12: Grafici relativi alle analisi di immagine effettuate sulla polvere del biopolimero PBAT:(a) distribuzione granulometrica della polvere polimerica, (b) distribuzione delle particelle in funzione della "Circularità".



(a)



(b)

Figura 4.13: Grafici relativi alle analisi di immagine effettuate sulla polvere del biopolimero PBS:(a) distribuzione granulometrica delle polvere polimerica, (b) distribuzione delle particelle in funzione della "Circolarità".

4.6 Risultati dell'analisi di densità al gas picnometro

Le analisi per il calcolo della densità dei due materiali polimerici sono state effettuate al fine di verificare che non siano state apportate delle modifiche sostanziali alla densità dei due materiali durante il processo che porta all'ottenimento della polvere polimerica. I valori di densità ottenuti dalle analisi sui granuli polimerici sono confrontati con i risultati della caratterizzazione delle polveri.

In Tabella 4.6 sono riportati i risultati dell'analisi di densità svolte con il gas picnometro sui due diversi materiali polimerici. Per ogni materiale, viene riportato il valore medio di densità e la varianza percentuale (per la valutazione dell'accuratezza e della ripetibilità della misurazione effettuata) sia nel caso del granulo polimerico che nel caso della polvere ottenuta per precipitazione e dissoluzione. Al fine di avere un risultato complessivo sono stati prelevati campioni di polvere dalla produzione totale e per questo le analisi non sono riconducibili ad uno specifico batch.

Questi risultati dimostrano che, sebbene ci sia una minima incertezza, i valori di densità sono rimasti invariati a seguito del processo di produzione delle polveri. Le minime variazioni di densità possono essere riconducibili ad una modifica della percentuale di cristallinità del materiale allo stato di polvere avendo subito diversi cicli di trattamento termico al di sopra della temperatura di cristallizzazione.

Confrontando i due materiali si può affermare che la densità del materiale PBS risulta leggermente superiore a quella del biopolimero PBAT.

Tabella 4.6: Valori di densità dei due polimeri in forma di granulo o polvere ottenuti attraverso l'analisi al gas picnometro.

	Valore di densità [g/cm^3]	Varianza percentuale [%]
PBAT granulo	1.225	0.0026
PBAT polvere	1.237	0.0075
PBS granulo	1.272	0.0046
PBS polvere	1.295	0.0245

4.7 Confronto PBAT-PBS

Confrontando le analisi svolte su entrambi materiali polimerici, PBAT e PBS, è possibile notare che entrambe le polveri polimeriche ottenute presentano una granulometria molto simile, in cui le particelle sono sferiche e mostrano una dimensione inferiore ai 100 μm , come confermato dalle valutazioni ottenute dalle analisi di distribuzione granulometrica e dalle analisi morfologiche al SEM. Inoltre, dalle analisi termiche si evince che le particelle non subiscono particolari variazioni delle proprietà a seguito del processo di dissoluzione-precipitazione, come visto dalle curve TGA.

Al contrario, i due materiali presentano un differente comportamento per quanto riguarda l'analisi DSC in quanto il biopolimero PBS presenta un grado di cristallinità più elevato e una finestra di sinterizzazione molto più stretta. Queste differenze sono imputabili a caratteristiche intrinseche del materiale e si rifletteranno in maniera diretta nella scelta delle impostazioni di stampa SLS per ottenere pezzi tridimensionali attraverso la tecnica SLS.

Capitolo 5

STAMPA DELLA POLVERE POLIMERICA TRAMITE SLS

Le polveri precedentemente prodotte tramite il metodo di dissoluzione e precipitazione con solvente sono state utilizzate per stampare oggetti 3D attraverso il processo di additive manufacturing.

5.1 Oggetti ottenuti in PBAT

Una volta impostati i parametri di stampa, quali la temperatura ambientale della camera di stampa, la potenza del fascio laser e la velocità di scansione del bordo e delle parti interne, e aver caricato la polvere polimerica prodotta, la stampante è pronta per produrre oggetti 3D a partire dal modello CAD tridimensionale. La temperatura ambientale viene scelta considerando che la finestra di sinterizzazione, nel caso del PBAT, è compresa tra 60 °C, picco della temperatura di cristallizzazione del materiale e i 100 °C, onset della temperatura di fusione. Ovviamente durante il processo di stampa, in funzione del risultato ottenuto, la temperatura ambientale può essere variata per ottimizzare la densità del materiale e ottenere pezzi ben consolidati.

Dopo aver effettuato le prime stampe con il PBAT, si è notato che la scorrevolezza della polvere era piuttosto bassa. Le forze di coesione e adesione delle particelle non favorivano una corretta e uniforme distribuzione delle particelle di polvere sulla piattaforma di stampa. Per ovviare a questo problema, sono state aggiunte delle nanoparticelle di silice della "Aldrich Chemistry" con una percentuale in peso pari allo 0.1% rispetto alla polvere polimerica di PBAT. Prima di essere stampata, la polvere additivata viene mescolata per 1 h all'interno di un miscelatore 3D "TURBULA" della "MISHER" per ottenere una maggiore omogenizzazione. Al termine di questo processo, la polvere viene caricata nuovamente all'interno della stampante 3D per la produzione dei pezzi. La scorrevolezza della polvere

in presenza di nanoparticelle di silice migliora decisamente e permette di stampare gli oggetti 3D desiderati. In Tabella 5.1 sono riportate le caratteristiche principali degli oggetti stampati e i relativi parametri di stampa. In particolare, sono riportate:

- Il codice identificativo del pezzo stampato, utilizzato successivamente nelle analisi di caratterizzazione;
- Le specifiche dei provini in termini di dimensione lungo i tre assi cartesiani. Ogni layer di materiale ha un'altezza di $100\ \mu\text{m}$, di conseguenza un oggetto che ha uno spessore di 1 mm sarà formato dalla sovrapposizione di 10 strati di materiale;
- La temperatura ambientale della camera di stampa, che deve essere compresa all'interno della finestra di sinterizzazione. La temperatura viene misurata mediante una termocoppia presente nella camera di stampa. Questo valore di temperatura non deve essere preso in considerazione come la temperatura puntale della polvere, la quale può assumere valori anche superiori;
- La potenza del fascio laser CO_2 espressa in Watt [W], considerando che il valore massimo di potenza del laser della stampante è pari a 14 W;
- La velocità di scansione del bordo e delle parti interne del layer espresse in millimetri al secondo [mm/s];
- Una piccola spiegazione del risultato ottenuto e di come si presenti visivamente il pezzo.

In Figura 5.1 sono riportate le immagini di tre differenti monolayer che sono stati stampati per ottimizzare le impostazioni di stampa. Il monolayer (a) a differenza degli altri due risulta essere poco definito e con una elevata porosità. Queste sue caratteristiche sono dovute al fatto che la polvere polimerica pura non riesce a distendersi nella piattaforma di stampa in maniera corretta. I monolayer (b) e (c), invece, grazie all'aggiunta delle nanoparticelle di silice presentano una maggiore definizione e una minore percentuale di porosità macroscopica. Dal confronto tra i monolayer (b) e (c), invece, si può affermare che un aumento della potenza del fascio laser non influisce sul risultato finale. Entrambi i monolayer presentano le stesse caratteristiche: buona definizione geometrica e piccole zone in cui è presente della porosità. Sebbene l'utilizzo di una maggiore potenza non garantisca una maggiore densificazione dei campioni stampati, il suo utilizzo può essere giustificabile per la stampa di un oggetto 3D più complesso per migliorare l'adesione tra i vari strati di materiale.

In Figura 5.2 sono riportate le immagini relative ad alcuni dei pezzi stampati da due diverse inquadrature. Nello specifico sono riportate le foto di un prisma esagonale dell'altezza di 50 layer che presenta una struttura reticolare al suo interno, una stella a sei punte con struttura concentrica di 30 layer e un modello semplificato di un battello con un'altezza massima di 55 layer. Da queste immagini si può notare come, attraverso la stampa a letto di polvere, è possibile stampare in maniera agevole geometrie anche complesse senza l'utilizzo di sistemi di supporto, essendo l'oggetto 3D stampato direttamente nel letto di polvere.

Tabella 5.1: Caratteristiche e parametri di stampa degli oggetti tridimensionali in PBAT ottenuti dalla fusione controllata della polvere polimerica.

Identificativo pezzo stampato	Specifiche del provino	T ambientale [°C]	Potenza del laser [W]	Velocità scansione bordo [mm/s]	Velocità scansione interno [mm/s]	Aggiunta nanoparticelle di SiO ₂ (0.01% in peso)	Risultato ottenuto
SP1_01	Monolayer, 10 mm-10 mm-0.1 mm	80	4.2	3840	2400	NO	Il materiale risulta molto poroso
SP1_02	Monolayer, 10 mm-10 mm-0.1 mm	68	4.9	3840	2400	SI	Il pezzo risulta consolidato anche se presenta piccole zone porose
SP1_03	Monolayer, 10 mm-10 mm-0.1 mm	68	5.6	3840	2400	SI	Il pezzo risulta consolidato anche se presenta piccole zone porose
SP1_04	Provino, 50 mm-10 mm-1 mm	70	4.9	3840	2400	SI	Il pezzo risulta ben consolidato e non presenta porosità rilevabili senza tecniche microscopiche
SP1_05	Provino, 50 mm-10 mm-1 mm	68	4.9	3840	2400	SI	Il pezzo risulta ben consolidato e non presenta porosità rilevabili senza tecniche microscopiche
SP1_06	Campione quadrato, 10 mm-10 mm-1 mm	68	4.9	3840	2400	SI	Il pezzo risulta ben consolidato e non presenta porosità rilevabili senza tecniche microscopiche
SP1_07	Forma esagonale (lato 17 mm), spessore finale 1.5 mm	68	5.6	2400	2400	SI	Il pezzo risulta ben consolidato e non presenta porosità rilevabili senza tecniche microscopiche
SP1_08	Forma a stella (in-scrivibile in un cerchio di lato 25 mm), spessore finale 3 mm	68	4.9	3840	2400	SI	Il pezzo risulta ben consolidato e non presenta porosità rilevabili senza tecniche microscopiche
SP1_09	Forma esagonale (lato 17 mm), spessore finale 5 mm	68	5.6	3840	2400	SI	Il pezzo risulta ben consolidato e non presenta porosità rilevabili senza tecniche microscopiche
SP1_10	Modello di una piccola barchetta (40 mm - 16 mm piano X-Y), spessore finale 5.5 mm	68	5.6	3840	2400	SI	Il pezzo risulta ben consolidato e non presenta porosità rilevabili senza tecniche microscopiche

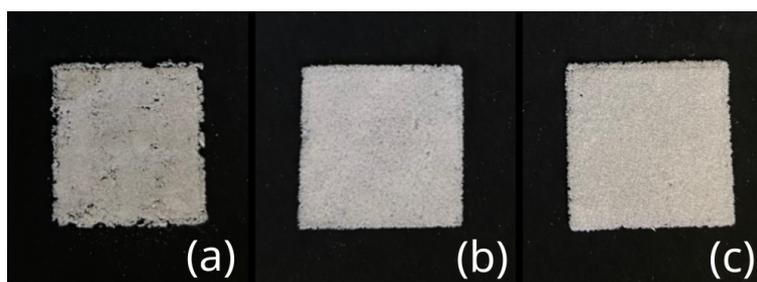


Figura 5.1: Confronto monolayer in PBAT: (a) monolayer SP1_01 stampato utilizzando la polvere polimerica senza l'aggiunta di nanoparticelle di silice; (b) monolayer SP1_02 strato di materiale stampato ad una potenza di 4.9 W dopo aver aggiunto le nanoparticelle di silice; (c) monolayer SP1_03 strato di materiale stampato ad una potenza di 5.6 W dopo aver aggiunto le nanoparticelle di silice.

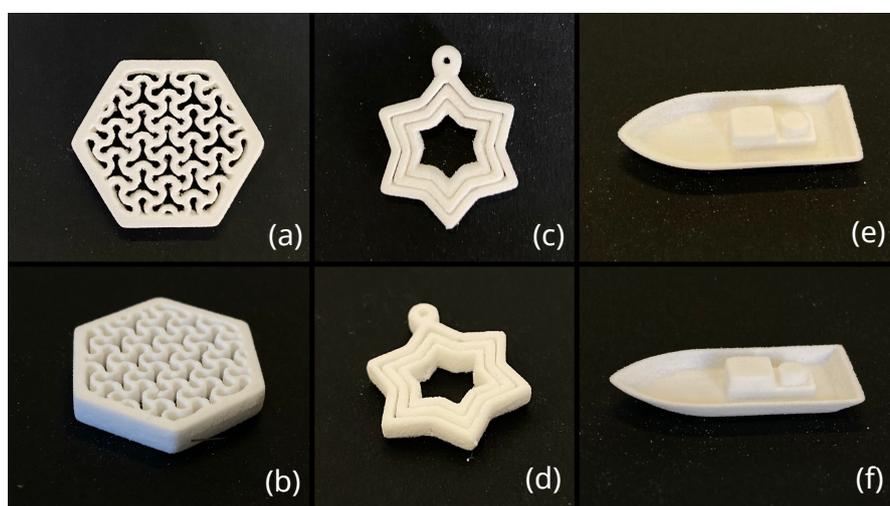


Figura 5.2: Oggetti stampati in PBAT attraverso SLS: (a) vista dall'alto del pezzo SP1_09; (b) vista laterale del pezzo SP1_09; (c) vista dall'alto del pezzo SP1_08; (d) vista laterale del pezzo SP1_08; (e) vista dall'alto del pezzo SP1_10; (f) vista laterale del pezzo SP1_10.

5.2 Oggetti ottenuti in PBS

Una volta impostati i parametri di stampa, quali la temperatura ambientale della camera di stampa, la potenza del fascio laser e la velocità di scansione del bordo e delle parti interne, e aver caricato la polvere polimerica prodotta, la stampante è pronta per produrre oggetti 3D a partire dal modello CAD tridimensionale. La temperatura ambientale viene scelta considerando che la finestra di sinterizzazione è compresa tra 79 °C, picco della temperatura di cristallizzazione del materiale, e i 97 °C, onset della temperatura di fusione. Ovviamente durante il processo di stampa in funzione del risultato ottenuto la temperatura ambientale può essere variata per ottimizzare la densità del materiale e ottenere pezzi ben consolidati.

In Tabella 5.2 sono riportate le caratteristiche principali degli oggetti stampati e i relativi parametri di stampa. In particolare, sono riportati:

- Il codice identificativo del pezzo stampato, utilizzato successivamente nelle analisi di caratterizzazione;
- Le specifiche del provino in termini di dimensione lungo i tre assi cartesiani. Ogni layer di materiale ha un'altezza di 100 μm , di conseguenza un oggetto che ha uno spessore di 1 mm sarà formato dalla sovrapposizione di 10 strati di materiale;
- La temperatura ambientale della camera di stampa, che deve essere compresa all'interno della finestra di sinterizzazione;
- La potenza del fascio laser CO_2 espressa in Watt [W], considerando che il valore massimo della potenza del laser della stampante è pari a 14 W;
- Una piccola spiegazione del risultato ottenuto e di come si presenti visivamente il pezzo.

La velocità di scansione del bordo e la velocità di scansione delle parti interne del layer sono rimaste costanti durante tutte le prove di stampa e si sono attestate rispettivamente sul valore di 3840 mm/s e di 2400 mm/s.

In Figura 5.3 sono presenti due differenti monolayer di PBS stampati a due differenti potenze del fascio laser: il monolayer (a), stampato ad una potenza inferiore, non risulta essere ben definito e con i bordi facilmente sfaldabili, nella parte più interna del singolo strato, tuttavia, non sono presenti particolari porosità estese; il monolayer (b), stampato con una potenza maggiore, risulta ben consolidato e con una definizione geometrica superiore. Nel caso del PBS, si può quindi affermare che, la variazione della potenza del fascio laser ha un'influenza diretta sul risultato finale del pezzo tridimensionale. Stampare oggetti ad una potenza superiore permette di ottenere pezzi con più elevata precisione dimensionale e maggiormente consolidati. In Figura 5.4 sono riportate delle foto relative ad alcuni dei pezzi stampati in 3D in PBS. Sono stati realizzati in 3D un prisma esagonale di 17 layer, una forma ottagonale forata di 15 layer, una stella a sei punte di 15 layer, un reticolo a base esagonale di 10 layer e una struttura rettangolare che al suo interno presenta un reticolo esagonale honeycomb di 7 layer. Di quest'ultimo oggetto sono presenti due diverse inquadrature.

Da queste immagini si può notare come, attraverso la stampa a letto di polvere, è possibile stampare in maniera agevole geometrie anche complesse senza l'utilizzo di sistemi di supporto, essendo l'oggetto 3D stampato direttamente nel letto di polvere. Dall'immagine (f) del pezzo *SP_08* si può notare che, essendo il pezzo molto più esteso degli altri, i bordi al termine della stampa risultano leggermente sollevati: il pezzo risulta lievemente incurvato. Questo fenomeno è causato dalla cristallizzazione del materiale durante la fase di raffreddamento. Nel corso del processo di stampa, avendo regolato la temperatura ambientale della stampante al di sopra della temperatura di cristallizzazione, questo fenomeno non è molto accentuato e garantisce il corretto svolgimento della stampa, tuttavia, una volta raffreddato il pezzo a temperatura ambiente ed averlo estratto dalla camera di stampa, il campione 3D stampato risulta leggermente incurvato. Questo effetto è maggiormente presente nei pezzi con elevata area superficiale.

Tabella 5.2: Caratteristiche e parametri di stampa degli oggetti tridimensionali in PBS ottenuti dalla fusione controllata della polvere polimerica.

Identificativo pezzo stampato	Specifiche del provino	T ambientale [°C]	Potenza del laser [W]	Risultato ottenuto
SP2_01	Monolayer 10 mm-10 mm-0.1 mm	90	3.5	Il materiale risulta facilmente sfaldabile e dai bordi irregolari
SP2_02	Monolayer 10 mm-10 mm-0.1 mm	90	4.2	Il materiale risulta maggiormente consolidato e dalla forma più regolare
SP2_03	Esagono (lato 12 mm), spessore finale 1.7 mm	92	4.2	Il pezzo risulta ben consolidato tuttavia i primi stati stampati di materiale sono facilmente sfaldabili
SP2_04	Forma ottagonale (lato 8 mm), spessore finale 1.5 mm	93	4.2	Il pezzo risulta ben consolidato tuttavia i primi stati stampati di materiale sono facilmente sfaldabili
SP2_05	2 provini rettangolari 25 mm-10 mm- 1mm	93	4.2	Il pezzo risulta ben consolidato e non presenta porosità rilevabili senza tecniche microscopiche
SP2_06	“Lattice” Esagonale (lato 17 mm), spessore finale 1.1 mm	93	4.9	Il pezzo risulta ben consolidato e non presenta porosità rilevabili senza tecniche microscopiche
SP2_07	Forma a stella (inscrivibile in un cerchio di lato 25 mm), spessore finale 1.5 mm	93	4.9	Il pezzo risulta ben consolidato e non presenta porosità rilevabili senza tecniche microscopiche
SP2_08	Forma rettangolare con reticolo esagonale honeycomb, (35 mm – 21 mm) spessore finale 0.5 mm	93	4.9	Il pezzo risulta ben consolidato e non presenta porosità rilevabili senza tecniche microscopiche
SP2_09	provino rettangolare 50 mm- 10 mm- 1mm	93	4.2	Il pezzo risulta ben consolidato e non presenta porosità rilevabili senza tecniche microscopiche

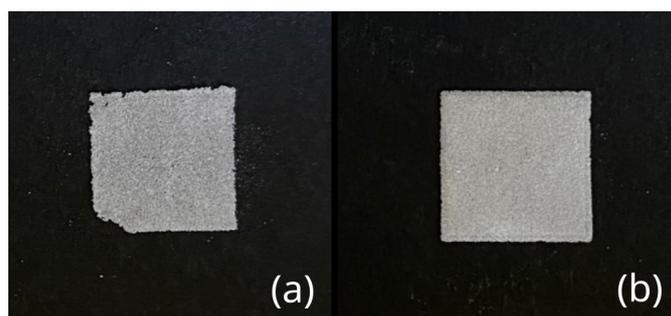


Figura 5.3: Confronto monolayer in PBS: (a) monolayer SP2_01 strato di materiale stampato ad una potenza di 3.5 W; (b) monolayer SP2_02 strato di materiale stampato ad una potenza di 4.2 W.

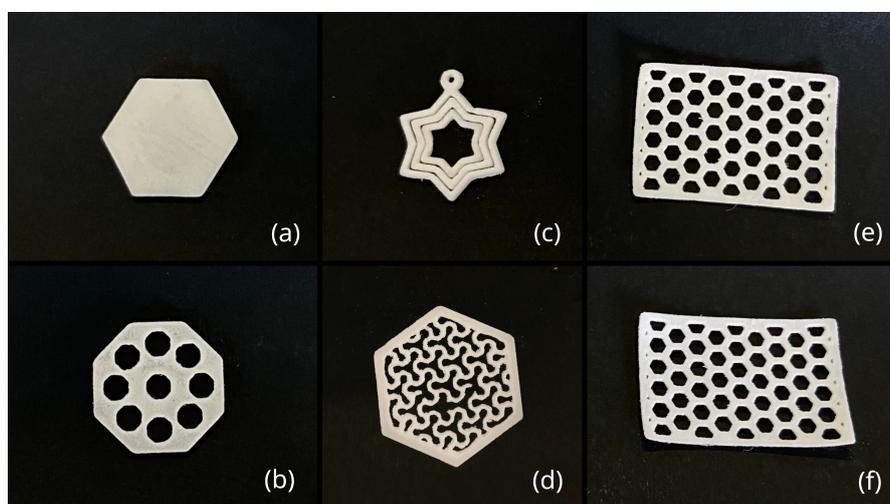


Figura 5.4: Oggetti stampati SLS in PBS attraverso SLS: (a) vista dall'alto del pezzo SP2_03; (b) vista dall'alto del pezzo SP2_04; (c) vista dall'alto del pezzo SP2_07; (d) vista dall'alto del pezzo SP2_06; (e) vista dall'alto del pezzo SP2_08; (f) vista alternativa del pezzo SP2_08.

5.2.1 Confronto PBAT-PBS oggetti 3D stampati

Al termine del processo di stampa è possibile affermare che con entrambi i materiali biopolimerici possono essere formati oggetti tridimensionali con la tecnica di AM, SLS. Sono presenti tuttavia delle differenze nelle impostazioni di stampa: il biopolimero PBAT può essere stampato con una più bassa temperatura ambientale, date le proprietà termiche della polvere. Tuttavia, è necessario aggiungere una minima percentuale di nanoparticelle di silice per ottenere un risultato stampato soddisfacente.

Il PBS, al contrario, non richiede l'aggiunta di alcun tipo di additivo e presenta una finestra di sinterizzazione decisamente più stretta, in quanto la sua temperatura di cristallizzazione si attesta su valori superiori. Viste le proprietà termiche del PBS, la temperatura ambientale della camera di stampa è stata impostata su valori superiori.

Valutando visivamente i pezzi stampati, in maniera superficiale, è possibile affermare che il polimero PBAT presenta migliore flessibilità e un più alto grado di porosità, in quanto non risulta consolidato in maniera uguale al PBS.

Il secondo biopolimero, il polibutilen succinato, è più rigido, sembra infatti avere migliori proprietà meccaniche, presenta maggiore densificazione ma è più soggetto a fenomeni di incurvamento e distorsione, effetti causati principalmente dalla maggiore cristallizzazione nella fase di raffreddamento.

Per valutare le proprietà dei pezzi stampati quantitativamente sono eseguite delle analisi di caratterizzazione discusse nelle Sezioni 5.4 e 5.5.

5.3 Risultati dell'analisi termica sui pezzi stampati in 3D

Una volta stampati i pezzi desiderati in 3D mediante la tecnica SLS, sono stati prelevati dei campioni per effettuare delle analisi termiche. Dal confronto delle curve relative alla degradazione termica del materiale, ottenute dall'analisi TGA, è possibile verificare che il materiale non si sia degradato a seguito della fusione controllata nella stampante 3D e presenti ancora le medesime temperature caratteristiche di degradazione.

5.3.1 TGA PBAT

In Figura 5.5 viene riportato il confronto tra l'analisi termo-gravimetrica di un granulo commerciale, della polvere polimerica e quella del pezzo stampato *SP1_04*: campioni del biopolimero PBAT.

Come si può facilmente notare, l'andamento delle tre curve è pressoché sovrapponibile in tutto l'intervallo di temperatura. Questo conferma che, a seguito del processo di stampa, non sono state apportate delle modifiche sostanziali alle proprietà termiche del materiale. La temperatura di onset e la temperatura di massima velocità di degradazione sono all'incirca le stesse.

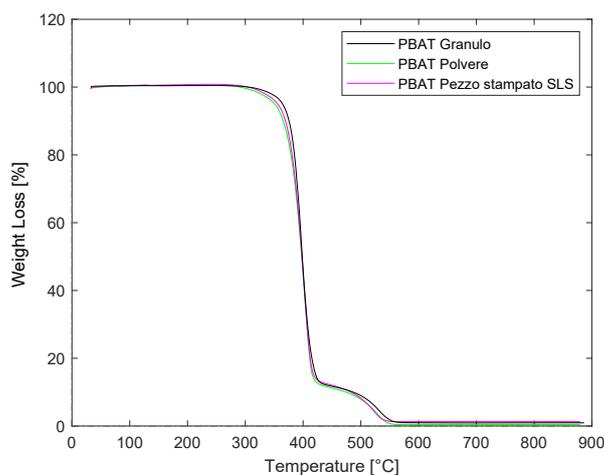


Figura 5.5: Analisi TGA di confronto tra il granulo commerciale, la polvere polimerica e parte del campione stampato *SP1_04* in PBAT.

5.3.2 TGA PBS

In Figura 5.6 viene riportato il confronto tra l'analisi termo-gravimetrica di un granulo commerciale, della polvere polimerica e quella del pezzo stampato *SP2_05*: campioni del biopolimero PBS.

Come si può facilmente notare, l'andamento delle tre curve è pressoché sovrapponibile in tutto l'intervallo di temperatura. Questo conferma che, a seguito del processo di stampa, non sono state apportate delle modifiche sostanziali alle proprietà termiche del materiale. La temperatura di onset e la temperatura di massima velocità di degradazione sono all'incirca le stesse.

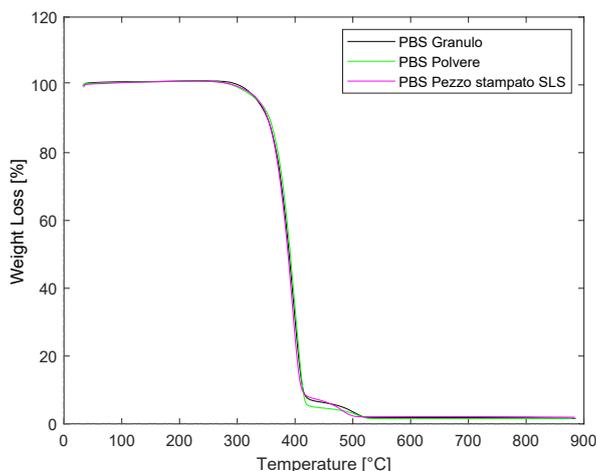


Figura 5.6: Analisi TGA di confronto tra il granulo commerciale, la polvere polimerica e parte del campione stampato *SP2_05* in PBS.

5.3.3 Confronto analisi termiche PBAT-PBS

In entrambi i materiali polimerici non vi sono modifiche apprezzabili alle proprietà termiche del materiale durante il processo di stampa rispetto alle proprietà dei pellet polimerici commerciali. Entrambi i materiali quindi, durante il processo che porta all'ottenimento di un oggetto tridimensionale non subiscono modifiche significative e non vengono degradati permanentemente dal passaggio del fascio laser durante la stampa.

5.4 Risultati dell'analisi dinamo-meccanica degli oggetti stampati in 3D

Le analisi DMA sono state eseguite per riuscire a ricavare le componenti elastiche E' ed E'' (rispettivamente "storage modulus" e "loss modulus") del modulo del materiale polimerico e la temperatura di transizione vetrosa (T_g) come massimo della curva " $\tan \delta$ ". I provini utilizzati sono rettangolari e hanno uno spessore di 10 layer e sono stati prodotti tramite la tecnica SLS, nello specifico per il PBAT viene utilizzato il campione *SP1_05* di cui viene riportata un'immagine in Figura 5.7 mentre per il PBS viene utilizzato il campione *SP2_09* di cui viene riportata un'immagine in Figura 5.8.



Figura 5.7: Provino in PBAT utilizzato per l'analisi DMA (*SP1_05*).



Figura 5.8: Provino in PBS utilizzato per l'analisi DMA (*SP2_09*).

5.4.1 DMA PBAT

Le analisi DMA vengono effettuate per caratterizzare le proprietà meccaniche dei provini in PBAT, quali ad esempio modulo elastico conservativo in funzione della temperatura. La temperatura di transizione vetrosa viene ricavata dalla curva di " $\tan \delta$ " (sfasamento) e viene utilizzata per completare il quadro generale delle proprietà termiche del materiale. Viene riportata in Figura 5.9 la curva riferita all'analisi sul campione *SP1_05* in PBAT. Come anche riportato nella legenda, le curve di colore nero e blu sono riferite rispettivamente al "storage modulus" e al "loss modulus". La curva di colore magenta invece si riferisce al valore di " $\tan \delta$ ". Il picco di questa ultima curva sarà utilizzato per individuare la temperatura di transizione vetrosa (T_g). Tutti i valori di modulo e sfasamento " $\tan \delta$ " sono riportati nel grafico in funzione della temperatura.

La temperatura di transizione vetrosa, calcolata a partire dal picco della curva " $\tan \delta$ " si

attesta sul valore di $-23.3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il modulo conservativo calcolato a basse temperature (circa a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) si attesta sul valore di 145 MPa .

È necessario ricordare che l'analisi DMA viene effettuata su un provino stampato tramite la tecnica additiva SLS e non è necessariamente detto che i risultati ottenuti siano conformi con i dati presenti in letteratura. I provini SLS possono presentare maggiori porosità rispetto ad altre tecniche produttive e le loro caratteristiche meccaniche sono anche dipendenti dall'adesione tra i vari layer di materiale. Per queste ragioni le proprietà finali del materiale possono essere inferiori ai polimeri tradizionali quali, ad esempio, LDPE o HDPE (polietilene a basso e ad alto peso molecolare).[36]

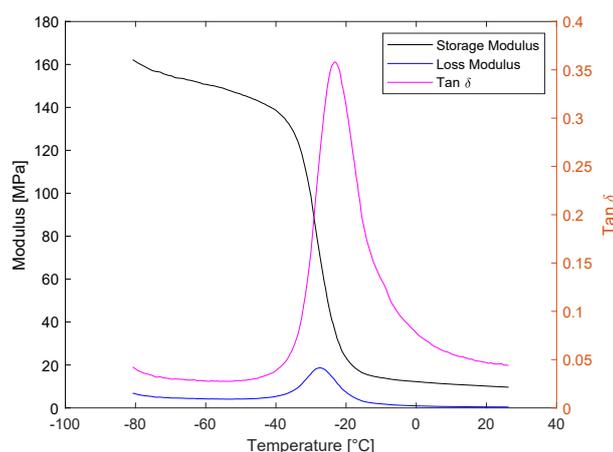


Figura 5.9: Analisi DMA sul provino in PBAT *SP1_05*.

5.4.2 DMA PBS

Le analisi DMA vengono effettuate per caratterizzare le proprietà meccaniche dei provini in PBS, quali ad esempio modulo elastico conservativo in funzione della temperatura. La temperatura di transizione vetrosa viene ricavata dalla curva di "tan δ " e viene utilizzata per completare il quadro generale delle proprietà termiche del materiale.

Viene riportata in Figura 5.10 la curva riferita all'analisi sul campione *SP2_09* in PBS. Come anche riportato nella legenda, le curve di colore nero e blu sono riferite rispettivamente al "storage modulus" e al "loss modulus". La curva di colore magenta invece si riferisce al valore di "tan δ ". Il picco di questa ultima curva sarà utilizzato per individuare la temperatura di transizione vetrosa (T_g). Tutti i valori di modulo e sfasamento "tan δ " sono riportati nel grafico in funzione della temperatura.

La temperatura di transizione vetrosa, calcolata a partire dal picco della curva "tan δ " si attesta sul valore di $-10.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il modulo conservativo calcolato a basse temperature (circa a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) si attesta sul valore di 420 MPa .

È necessario ricordare che l'analisi DMA viene effettuata su un provino stampato tramite la tecnica additiva SLS e non è necessariamente detto che i risultati ottenuti siano conformi con i dati presenti in letteratura. I provini SLS possono presentare maggiori porosità

rispetto ad altre tecniche produttive e le loro caratteristiche meccaniche sono anche dipendenti dall'adesione tra i vari layer di materiale. Per queste ragioni le proprietà finali del materiale possono essere inferiori ai polimeri tradizionali quali, ad esempio, LDPE o HDPE (polietilene a basso e ad alto peso molecolare).[36]

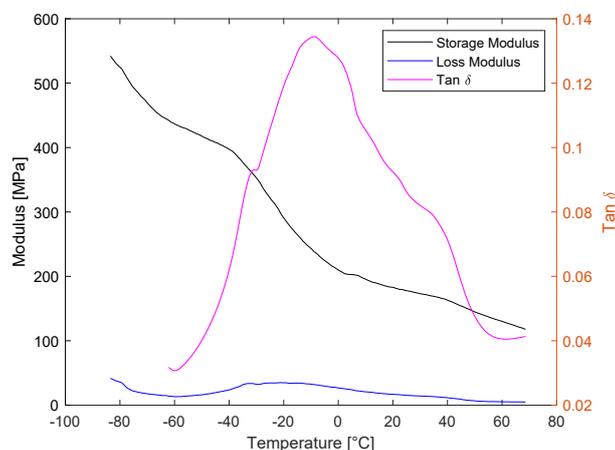


Figura 5.10: Analisi DMA sul provino in PBS *SP2_09*.

5.4.3 Confronto PBAT-PBS, analisi DMA

I provini utilizzati per l'analisi DMA dei due materiali polimerici presentano differenze in termini di proprietà meccaniche. Il PBS risulta essere molto più rigido, infatti il suo modulo elastico risulta essere maggiore in tutto l'intervallo di temperature in cui viene effettuata l'analisi (a -50 °C il modulo conservativo è di 420 MPa rispetto ai 140 MPa del PBAT). Il PBAT, al contrario, risulta molto più flessibile e con proprietà meccaniche inferiori.

Entrambi i materiali polimerici inoltre presentano una temperatura di transizione vetrosa compresa circa tra -10 e -20 °C.

5.5 Risultati dell'analisi di densità degli oggetti 3D stampati

Per andare a valutare la densità dei pezzi stampati sono state effettuate delle prove di densità andando ad utilizzare il principio di Archimede, in quanto le analisi di densità al gas picnometro non riescono a considerare nel calcolo della densità la porosità aperta del materiale. In Tabella 5.3 sono riportati i risultati delle prove effettuate. Il valore della densità considerando tutta la porosità presente nel materiale (Densità porosità totale) viene calcolata utilizzando la Formula 3.4 mentre per il valore di densità considerando solamente le porosità chiuse (Densità porosità chiusa) viene calcolata utilizzando la Formula 3.5. Gli oggetti 3D utilizzati per l'analisi sono: per il PBAT il pezzo *SP1_05* e il *SP1_06* mentre per il PBS il pezzo *SP2_03* e il *SP2_05*. In Tabella 5.3 sono anche presenti, nella prima colonna, i valori di densità della polvere valutati mediante la prova di caratterizzazione al gas picnometro (Analisi di caratterizzazione descritta nella Sezione 4.6) in modo da poter effettuare un confronto per il calcolo della porosità percentuale. Quest'ultimo valore viene calcolato utilizzando la Formula 5.1 dove ϕ è la porosità percentuale, $\rho_{porosità}$ è la densità calcolata considerando la porosità totale del campione 3D e $\rho_{polvere}$ è la densità della polvere polimerica rilevata dalle analisi al gas picnometro.

$$\phi = \left(1 - \frac{\rho_{porosità}}{\rho_{polvere}}\right) \cdot 100 \quad (5.1)$$

Tabella 5.3: Tabella risultati dell'analisi di densità sugli oggetti 3D stampati.

Campione	Densità polveri [g/cm ³]	Peso in aria [g]	Peso in 2-propanolo [g]	Peso in aria dopo 2-propanolo [g]	Densità (porosità chiusa) [g/cm ³]	Densità (porosità totale) [g/cm ³]	Porosità [%]
PBAT	1.237	0.3947	0.1446	0.6602	1.239	0.601	51.5
PBAT	1.237	0.2490	0.0882	0.3746	1.216	0.682	44.8
PBS	1.295	0.6753	0.2308	0.7516	1.193	1.018	21.4
PBS	1.295	0.1088	0.0349	0.1154	1.156	1.061	18.1

5.5.1 Discussione dei risultati dell'analisi di densità

Essendo la stampa SLS un processo di additive manufacturing, come prevedibile, la densità degli oggetti stampati risulta essere inferiore rispetto al valore di densità della polvere a causa delle porosità presenti nell'oggetto tridimensionale.

Confrontando i valori di porosità percentuale dei due di materiali si può notare che il PBAT risulta avere un maggiore quantitativo di porosità. Questa caratteristica potrebbe essere imputabile al fatto che le particelle di polvere, irradiate dal fascio laser durante la stampa non riescono a coalescere perfettamente, per formare uno strato compatto di materiale. Il PBS, al contrario, presenta una minore porosità percentuale e di conseguenza l'oggetto stampato risulta maggiormente consolidato.

I valori di densità, considerando solamente le porosità chiuse, sono piuttosto alti e si avvicinano a quelli della polvere polimerica. Questo risultato ci conferma solamente che la maggioranza della porosità presente nei pezzi 3D stampati è di tipo aperto.

Per concludere la discussione su questa analisi bisogna andare a valutare quelli che sono i limiti di questo tipo di analisi; in primo luogo, essendo stato utilizzato un mezzo liquido, il 2-propanolo, per la caratterizzazione della densità, non è stato possibile valutare totalmente le porosità presenti nel materiale, non essendo tutte le porosità aperte accessibili al liquido.

In secondo luogo, la valutazione della porosità totale viene effettuata rimuovendo la parte di liquido in eccesso presente sulla superficie del pezzo manualmente, di conseguenza questo passaggio risente dell'errore dell'operatore che svolge la misurazione. Sebbene siano presenti queste problematiche, queste analisi possono lo stesso essere utili per andare a valutare, anche se non in maniera approfondita, la densità e la densificazione degli oggetti 3D stampati.

Capitolo 6

CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi si poneva l'obiettivo di realizzare oggetti tridimensionali in materiale polimerico bio-based mediante il processo di stampa 3D, noto come "Selective Laser Sintering" (SLS), partendo dalla produzione della polvere polimerica e andando a confrontare il comportamento di due differenti bioplastiche, il PBAT e il PBS. Dal momento che la maggior parte dei materiali polimerici sono venduti in forma di pellet, i granuli di PBAT e di PBS sono stati usati per preparare delle polveri attraverso un processo di dissoluzione e precipitazione con solvente, al fine di renderli adatti all'impiego nelle stampanti a letto di polvere. Il processo di produzione della polvere polimerica si è basato sulla dissoluzione del polimero in un solvente organico, il cloroformio, e sulla successiva precipitazione della polvere ottenuta attraverso l'uso di una soluzione di acqua e PVA. La polvere così ottenuta è stata essiccata e successivamente vagliata mediante setacciatura manuale per separare le particelle fini da quelle di dimensione superiore a $100\ \mu\text{m}$. Il processo di dissoluzione e precipitazione ha quindi permesso l'ottenimento di particelle dalla geometria sferica e dalla taglia granulometrica inferiore ai $100\ \mu\text{m}$, caratteristiche ottimali per l'utilizzo della polvere per la stampa 3D a SLS. Questo tipo di processo produttivo non era mai stato usato per ottenere polveri a partire da materiali polimerici biodegradabili, come PBAT e PBS, come evidenzia la scarsa letteratura in merito. Questo aspetto rappresenta il punto focale dell'attività di ricerca del presente progetto di tesi.

Una volta ottenute le polveri polimeriche, sono state caricate nella stampante SLS. Durante il processo di stampa, il letto di polvere di polimero è stato portato selettivamente alla fusione mediante l'irradiazione di un fascio laser, seguendo la geometria di un modello 3D CAD precedentemente creato. Essendo una tecnica di "additive manufacturing", l'oggetto finale è ottenuto per deposizione della polvere di polimero "layer-by-layer" portando alla formazione nella piattaforma di stampa di uno strato di polvere sempre nuovo fino alla completa costruzione del pezzo 3D desiderato. Nel corso del presente lavoro, sono stati stampati oggetti in 3D con forme diverse via via più complesse, a partire da semplici geometrie rettangolari di pochi layer fino a esagoni o stelle dal maggior numero di layer (al massimo 55 layer corrispondenti ad una altezza di 5.5 mm), in modo tale da verificare la stampabilità di questi materiali biopolimerici innovativi. Le polveri polimeriche prodotte e gli oggetti stampati in 3D sono stati sottoposti ad una serie di analisi di caratterizzazione con il duplice scopo di individuare alcune delle impostazioni di stampa e di

verificare il corretto svolgimento dei processi per l'ottenimento del pezzo tridimensionale finale. Sono state effettuate analisi TGA e DSC per caratterizzare le proprietà termiche del materiale e verificare che il biopolimero non si fosse degradato durante il processo di produzione delle polveri o durante il processo di stampa 3D. Inoltre, sono state eseguite delle analisi morfologiche al SEM per indagare la forma e la dimensione delle particelle di polvere polimerica. Per concludere, è stato effettuato un confronto tra i due materiali per evidenziare sia le differenze che le similitudini nel comportamento dei due biopolimeri.

Sebbene sia stata prodotta polvere polimerica di geometria sferica e con granulometria inferiore ai 100 μm per entrambi i polimeri, la fase che ha portato al loro ottenimento è risultata la più critica dell'intero processo. Ciò è dovuto al fatto che con il metodo di dissoluzione e precipitazione con solvente si riescono ad ottenere solamente piccole quantità di materiale alla volta e in tempi relativamente lunghi.

Entrambi i materiali non hanno subito degradazione durante il processo che ha portato all'ottenimento delle polveri polimeriche a partire dai granuli, né durante la fase di stampa di oggetti tridimensionali in materiale polimerico bio-based. Le analisi termo-gravimetriche non hanno mostrato variazioni significative passando dall'analisi di un pellet a quella della polvere polimerica o di un pezzo stampato in 3D all'SLS.

Sono state ottenute particelle polimeriche dalla forma sferica e dalla granulometria compresa tra i 20 e gli 80 μm per entrambi i biopolimeri, quindi, adatte alla stampa 3D a letto di polvere. Queste informazioni sono state ottenute attraverso le analisi morfologiche eseguite al SEM e dai risultati delle analisi sulla granulometria.

I due materiali sono stati stampati tramite SLS, utilizzando differenti parametri di stampa, a causa delle proprietà intrinseche dei due diversi polimeri. Infatti, le finestre di sinterizzazione usate per il processo di stampa 3D sono state diverse in conseguenza delle diverse temperature di fusione e cristallizzazione dei due polimeri, caratterizzate mediante analisi DSC, sicuramente a causa della loro diversa natura chimica.

Tuttavia, sebbene le condizioni di stampa usate siano state diverse, a seguito del processo di stampa 3D sono stati ottenuti con entrambi i materiali piccoli oggetti tridimensionali, anche di forma complessa, pur evidenziando delle sostanziali differenze. Il PBAT è infatti un materiale molto più flessibile e con un grado di cristallinità inferiore. Il PBS, invece, è un materiale cristallino molto più rigido che presenta migliori proprietà meccaniche.

In conclusione, si può affermare che oggetti tridimensionali in materiale polimerico innovativo sono stati ottenuti attraverso la tecnica di stampa 3D a letto di polvere, a partire da polveri ottenute per dissoluzione e precipitazione con solvente, a partire da PBAT e PBS, due biopolimeri biodegradabili.

6.1 Possibili sviluppi futuri

Un possibile miglioramento del processo produttivo che porta all'ottenimento di oggetti tridimensionali per la stampa SLS, riguarda sicuramente la riduzione o l'eliminazione del solvente organico durante la fase di produzione della polvere polimerica. Con questo accorgimento si riuscirebbe a migliorare ulteriormente la sostenibilità del processo, vista la biodegradabilità dei polimeri utilizzati. In alternativa potrebbero essere utilizzati solventi moderati, i quali possono essere recuperati in maniera agevole senza che vadano persi nel

corso reazione.

Il processo di produzione della polvere, inoltre, dovrebbe garantire, in maniera più rapida, la produzione di maggiori quantitativi di polvere polimerica al fine di creare oggetti tridimensionali di dimensione maggiore. Per migliorare questo aspetto potrebbero essere studiate altre tecniche di produzione della polvere polimerica.

Un altro possibile sviluppo potrebbe riguardare il miglioramento delle proprietà meccaniche dei pezzi stampati lavorando sulla porosità, ottimizzando ulteriormente i parametri di stampa o, alternativamente, introducendo nel sistema un rinforzante, magari naturale, vista la biodegradabilità dei polimeri su cui si basa il progetto di tesi.

L'introduzione di polimeri biodegradabili nell'ambito dell'additive manufacturing a livello industriale è ancora molto limitata. Con questo progetto di tesi si è cercato di verificare se sia possibile stampare mediante la tecnica additiva a letto di polvere due biopolimeri, come il PBAT e il PBS, in modo tale da avere un punto di inizio per possibili studi e investimenti futuri. I risultati ottenuti non devono essere visti come il punto di arrivo della ricerca ma solamente come il punto di inizio.

Software utilizzati

I programmi utilizzati per andare a rielaborare i dati ottenuti dalle esperienze di laboratorio, per la creazione del seguente lavoro di Tesi o per la realizzazione di modelli 3D sono i seguenti (per ogni programma viene citato il nome e l'utilizzo specifico):

- "Inkscape": utilizzato per la creazione di grafici e la conversione dei file immagine;
- "MathWorks Matlab": utilizzato per produrre grafici a partire dai dati sperimentali;
- "Microsoft Excel da Office 365": utilizzato per la creazione di tabelle successivamente importate all'interno del documento di Tesi;
- "Overleaf": utilizzato per la scrittura della tesi, utilizzando il linguaggio latex;
- "Visual Studio Code": utilizzato per la scrittura della tesi, utilizzando il linguaggio latex;
- "OriginLab": utilizzato per produrre grafici a partire dai dati sperimentali con la possibilità di svolgere operazioni matematiche quali la derivata o l'integrale della curva sperimentale;
- "Blender": utilizzato per la costruzione di forme e geometrie 3D successivamente stampate con i metodi di Additive Manufacturing;
- "Ultimaker Cura": utilizzato per effettuare le operazioni di "slicing" dei modelli 3D precedentemente creati.
- "Gimp, GNU Image Manipulation Program": utilizzato per modificare e ritagliare fotografie ed immagini.

Bibliografia

- [1] Lisa Jiaying Tan, Wei Zhu e Kun Zhou. “Recent Progress on Polymer Materials for Additive Manufacturing”. In: *Advanced functional materials* 30.43 (2020), 2003062–n/a. ISSN: 1616-301X (cit. alle pp. 2, 11–13).
- [2] Tuan D Ngo, Alireza Kashani, Gabriele Imbalzano, Kate T.Q Nguyen e David Hui. “Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges”. In: *Composites. Part B, Engineering* 143 (2018), pp. 172–196. ISSN: 1359-8368 (cit. alle pp. 2, 3, 7, 9, 10).
- [3] Samuel Clark Ligon, Robert Liska, Jürgen Stampfl, Matthias Gurr e Rol Mülhaupt. “Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing”. In: *Chemical reviews* 117.15 (2017), pp. 10212–10290. ISSN: 0009-2665 (cit. alle pp. 2–6, 17).
- [4] Iwona Jasiuk, Diab Abueidda, Christopher Kozuch, Siyuan Pang, Frances Y. Su e Joanna McKittrick. “An Overview on Additive Manufacturing of Polymers”. In: *JOM* 70 (2018), pp. 275–283. ISSN: 1543-1851 (cit. alle pp. 4, 5, 7–9).
- [5] Sadettin Cem Altıparmak e Bowen Xiao. “A market assessment of additive manufacturing potential for the aerospace industry”. In: *Journal of manufacturing processes* 68 (2021), pp. 728–738. ISSN: 1526-6125 (cit. alle pp. 6, 8).
- [6] Federico Lupone, Elisa Padovano, Francesco Casamento e Claudio Badini. “Process Phenomena and Material Properties in Selective Laser Sintering of Polymers: A Review”. In: *Materials* 15.1 (2021), p. 183. ISSN: 1996-1944 (cit. alle pp. 11–18).
- [7] Jochen Schmidt, Marius Sachs, Christina Blümel, Bettina Winzer, Franziska Toni, Karl-Ernst Wirth e Wolfgang Peukert. “A novel process route for the production of spherical LBM polymer powders with small size and good flowability”. In: *Powder technology* 261 (2014), pp. 78–86. ISSN: 0032-5910 (cit. a p. 19).
- [8] Shuting Xi, Peiyao Zhang, Yajiang Huang, Miqiu Kong, Qi Yang e Guangxian Li. “Laser sintering of cryogenically ground polymer powders into high-performance parts: The role of dry particle coating with a conductive flow agent”. In: *Polymer (Guilford)* 186 (2020), p. 122044. ISSN: 0032-3861 (cit. a p. 20).
- [9] Maximilian A. Dechet et al. “Production of polyamide 11 microparticles for Additive Manufacturing by liquid-liquid phase separation and precipitation”. In: *Chemical engineering science* 197 (2019), pp. 11–25. ISSN: 0009-2509 (cit. alle pp. 20, 21).

- [10] Rob Kleijnen, Manfred Schmid e Konrad Wegener. "Production and Processing of a Spherical Polybutylene Terephthalate Powder for Laser Sintering". In: *Applied sciences* 9.7 (2019), p. 1308. ISSN: 2076-3417 (cit. alle pp. 21, 22).
- [11] S Ayu Rafiqah, Abdan Khalina, Ahmad Saffian Harmaen, Intan Amin Tawakkal, Khairul Zaman, M Asim, M N Nurrazi e Ching Hao Lee. "A Review on Properties and Application of Bio-Based Poly(Butylene Succinate)". In: *Polymers* 13.9 (2021), p. 1436. ISSN: 2073-4360 (cit. alle pp. 23, 24, 34–37).
- [12] "Materiale didattico del corso: "Degradazione e riciclo dei materiali polimerici" tenuto dal professore A. Frache. Dispense relative alla biodegradazione e compostaggio" (cit. alle pp. 24, 26–28).
- [13] Michael Niaounakis. *Biopolymers reuse, recycling, and disposal*. 1st ed. Plastics design library. Waltham, MA: William Andrew, 2013. ISBN: 9781455731459 (cit. alle pp. 25, 26).
- [14] "Materiale didattico del corso: "Tecnologia dei materiali polimerici" tenuto dal professore A. Frache. Dispense relative ai biopolimeri e alle bioplastiche" (cit. a p. 26).
- [15] *Bioplastics market data*. URL: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/technology/>. (accesso: 19/08/2022) (cit. alle pp. 26, 27, 29).
- [16] Jiao Jian, Zeng Xiangbin e Huang Xianbo. "An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT". In: *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 3.1 (2020), pp. 19–26. ISSN: 2542-5048 (cit. alle pp. 30–33).
- [17] "Materiale didattico del corso: "Materiali Polimerici" tenuto dal professore M. Sangermano. Dispense relative all a caratterizzazione dei materiali polimerici" (cit. alle pp. 38, 40, 41, 48, 49).
- [18] Sina Ebnesajjad. "4 - Surface and Material Characterization Techniques". In: *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*. A cura di Sina Ebnesajjad. Plastics Design Library. Oxford: William Andrew Publishing, 2011, pp. 31–48. ISBN: 978-1-4377-4461-3 (cit. a p. 38).
- [19] "Materiale didattico del corso: "Degradazione e riciclo dei materiali polimerici" tenuto dal professore A. Frache. Dispense relative alle analisi termiche" (cit. alle pp. 38–43).
- [20] ALFATEST Strumentazione Scientifica. *L' Analisi termica differenziale(DTA) e la calorimetria differenziale a scansione(DSC)*. URL: [https://www.alfatest.it/approfondimenti/1-analisi-termica-differenzialetda-e-la-calorimetria-differenziale-scansionedsc#:~:text=Nella%20DSC%20a%20compensazione%20di,termico%20in%20generale\)%20il%20calore](https://www.alfatest.it/approfondimenti/1-analisi-termica-differenzialetda-e-la-calorimetria-differenziale-scansionedsc#:~:text=Nella%20DSC%20a%20compensazione%20di,termico%20in%20generale)%20il%20calore.). (accesso: 18/08/2022) (cit. a p. 41).
- [21] Azad Mohammed. "Scanning electron microscopy (SEM): A review". In: *HERVEX* (2018). ISSN: 1454 - 8003 (cit. alle pp. 43–46).
- [22] Matsusada Precision (JP). *Electron Microscope Lenses -Electron Microscope (SEM) Technical Explanation Series*. URL: <https://www.matsusada.com/column/sem-tech2.html>. (accesso: 10/09/2022) (cit. a p. 46).

- [23] Wikimedia Commons Ponor CC BY-SA 4.0 <<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>>. *Electron-matter interaction volume and various types of signal generated*. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron-matter_interaction_volume_and_various_types_of_signal_generated_-_v2.svg. (accesso: 10/09/2022) (cit. a p. 47).
- [24] Antonis Nanakoudi. *Preparazione del campione: come la metallizzazione aiuta ad ottenere immagini SEM*. URL: <http://www.microscopiaelettronica.dabanco.it/preparazione-del-campione-come-la-metallizzazione-aiuta-ad-ottenere-immagini-sem>. (accesso: 18/08/2022) (cit. a p. 47).
- [25] U. Ulusoy e I. Kursun. “Comparison of different 2D image analysis measurement techniques for the shape of talc particles produced by different media milling”. In: *Minerals engineering* 24.2 (2011), pp. 91–97. ISSN: 0892-6875 (cit. alle pp. 47, 70).
- [26] Michael Sepe. *Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering*. eng. Norwich: Elsevier Science e Technology Books, 1998. ISBN: 9781884207648 (cit. alle pp. 48, 49).
- [27] *DMA Dynamic Mechanical Analysis*. URL: <https://www.deangeliprodotti.com/lab/dma-dynamic-mechanical-analysis/>. (accesso: 07/10/2022) (cit. a p. 49).
- [28] *L'analisi termo-meccanica (TMA) e l'analisi dinamico meccanica (DMA)*. URL: <https://www.alfatest.it/approfondimenti/analisi-termo-meccanica-tma-e-analisi-dinamico-meccanica-dma>. (accesso: 07/10/2022) (cit. a p. 49).
- [29] Anton Paar GmbH, *Ultrapyc 5000 manuale per l'utilizzo*. URL: <https://www.anton-paar.com/it-it/prodotti/dettagli/ultrapyc/> (cit. a p. 50).
- [30] *B962 Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle*. eng. 2017 (cit. a p. 51).
- [31] *Sharebot SnowWhite 2 Brochure*. URL: <https://www.sharebot.it/stampanti/snowwhite-2/>. (accesso: 25/09/2022) (cit. a p. 52).
- [32] *NATUREPLAST, azienda francese che si occupa anche di biopolimeri e compound bioplastici*. URL: <https://natureplast.eu/> (cit. alle pp. 54, 56).
- [33] Ricard Herrera, Lourdes Franco, Alfonso Rodríguez-Galán e Jordi Puiggali. “Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s”. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 40.23 (2002), pp. 4141–4157 (cit. a p. 64).
- [34] Luis Bastarrachea, Sumeet Dhawan, Shyam S Sablani, Jae-Hyung Mah, Dong-Hyun Kang, Jinwen Zhang e Juming Tang. “Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Films Incorporated with Nisin: Characterization and Effectiveness against *Listeria innocua*”. In: 75.4 (2010), E215–E224. ISSN: 0022-1147 (cit. a p. 64).
- [35] Y. J. Phua, A. Pegoretti, T. Medeiros Araujo e Z. A. Mohd Ishak. “Mechanical and thermal properties of poly(butylene succinate)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biodegradable blends”. In: 132.47 (2015), np–n/a. ISSN: 0021-8995 (cit. a p. 64).

- [36] Iman Mohagheghian, Graham McShane e W.J. Stronge. “Impact perforation of monolithic polyethylene plates: Projectile nose shape dependence”. In: *International Journal of Impact Engineering* 80 (giu. 2015). DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2015.02.002 (cit. alle pp. 87, 88).

A tutte le persone che mi hanno accompagnato nel mio viaggio