

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Preparazione e caratterizzazione di nuovi nanocompositi
elastomerici mediante stampa 3D**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Cristina Fiorenza

RELATORE

Chiar.mo Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Dott.ssa Laura Mazzocchetti

Prof. Enrico Gianfranco Campari

Dott. Niccolò Gianì

INDICE

1.INTRODUZIONE.....	1
1.1 Progettazione fondello.....	1
1.1.1 Fondelli convenzionali	2
1.1.2 Tecnologie di produzione innovative: 3D Printing.....	4
1.1.2.1 Fused Deposition Modeling (FDM).....	10
1.1.2.2 Proprietà meccaniche di stampati 3D.....	16
1.2 Materiali per la produzione di fondelli.....	22
1.2.1 Schiume.....	22
1.2.1.1 Schiume poliuretaniche	26
1.2.2 Elastomeri termoplastici.....	31
1.2.2.1 Chimica dei poliuretani termoplastici	34
1.2.2.2 Caratterizzazione dei poliuretani.....	38
1.3 Materiali innovativi per la stampa 3D.....	40
1.3.1 Tipologie di rinforzo per materiali polimerici.....	42
1.3.2 Grafene	47
2. SCOPO DELLA TESI	52
3. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	53
3.1 Produzione di manufatti dal comportamento elastico tramite stampa 3D	53
3.2 Materiali innovativi.....	76
4. CONCLUSIONI.....	88
5. PROCEDURA SPERIMENTALE.....	90
5.1 Produzione di manufatti dal comportamento elastico tramite stampa 3D	90
5.2 Materiali innovativi.....	92

1.INTRODUZIONE

1.1 Progettazione fondello

Il fondello è un elemento della divisa del ciclista, in particolare del pantaloncino. Esso risulta di fondamentale importanza, perché è il punto di appoggio del corpo sul sellino della bici, quindi deve presentare delle caratteristiche che non possono essere trascurate. L'obiettivo principale è quello di garantire il benessere e la salute dell'atleta. Per tale motivo, ogni pantaloncino progettato per questo sport è integrato con un inserto contenente il fondello.

La presenza di esso può essere legata a diversi fattori che influenzano la prestazione del ciclista; tra questi si ha il fatto che attualmente vengono prodotti pantaloncini corti con un tessuto parzialmente elasticizzato, che aderisce perfettamente al corpo, in questo modo durante l'allenamento il perineo è soggetto ad uno stress, poiché è continuamente a contatto con la sella e quindi sarà sottoposto a tutti gli shock prodotti dall'irregolarità del terreno e dalle vibrazioni trasmesse attraverso il telaio della bicicletta; la conseguenza di ciò è un arrossamento localizzato che può degenerare in tagli o vesciche che rendono difficile o impossibile praticare questo sport ¹.

Come soluzione a questo problema, quindi, si inserisce all'interno del tessuto un'imbottitura di determinato spessore e densità. Oltre a ciò, l'utilizzo dei fondelli permette una riduzione dell'energia consumata, una diminuzione del peso scaricato frontalmente e una posizione più stabile in sella. In assenza di esso, infatti, l'atleta tenderebbe a spostare il peso corporeo sul manubrio invece che sui pedali, causando, così, un maggior consumo di energia.

Durante gli anni Trenta non si conosceva ancora il concetto di fondello, quindi per ovviare ai vari problemi, si inseriva un doppio strato dello stesso tessuto dei pantaloncini nella zona perineale. Successivamente, negli anni Quaranta, iniziarono a comparire i primi inserti, realizzati per lo più in pelli di pecora o capra. L'aggiunta del fondello vero e proprio si ha verso gli anni Novanta, quando De Marchi, una delle aziende italiane produttrice di abbigliamento sportivo più antica, brevettò un fondello realizzato completamente in microfibra, anatomico e termoformato, con all'interno un gel di silicone.

Ad oggi, esistono in commercio diversi tipi di fondello, la scelta di esso si basa sul tipo di bici utilizzata e sull'individuo che lo deve indossare. Per una comune bicicletta si necessita di una protezione localizzata nella parte perineale, perché la pressione risulta intensificata nella parte più stretta della sella, mentre per una mountain bike bisogna proteggere la zona degli ischi, in quanto il peso del corpo si mantiene più indietro sulla sella, quindi la pressione è concentrata

sulle ossa ischiatiche. Inoltre, i fondelli da uomo risultano diversi da quelli da donna, proprio perché vanno a proteggere zone differenti. Nello specifico, la fisionomia del corpo femminile presenta il coccige più morbido, l'osso pubico in posizione inferiore rispetto a quello maschile e una maggiore distanza tra le ossa del bacino rispetto a quella degli uomini. Quindi per le donne il fondello prodotto sarà più morbido, mentre per gli uomini sarà caratterizzato da un canale centrale (Fig.1a e Fig.1b).

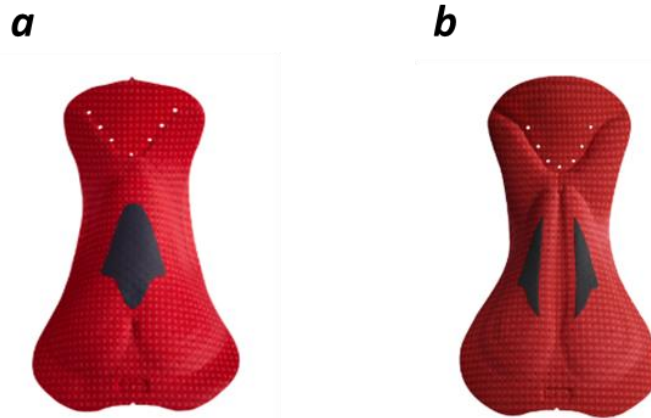


Figura 1 Immagine relativa a un fondello femminile (Fig.1a) e maschile (Fig.1b) dell'Elastic Interface.

1.1.1 Fondelli convenzionali

I fondelli al momento in commercio sono composti principalmente da un'imbottitura poliuretanic, o di gel siliconico, opportunamente sagomata e assemblata, per cucitura o per termoformatura, all'interno di un rivestimento esterno in tessuto sintetico.

Nel corso degli anni sono state sviluppate due tecniche principali per la produzione di fondelli: la tecnica a cucitura e la termoformatura. Nella prima il materiale viene unito al tessuto della tuta tramite cucitura automatica o manuale. Nella seconda, invece, si sfruttano stampi caratterizzati da due parti, in genere una mobile e una stazionaria, che chiudendosi saldano l'inserito del fondello alla tuta sportiva. Tale formatura viene effettuata a temperatura di circa 200 °C. Con entrambe le tecniche è possibile produrre fondelli con forma anatomica, che garantisce vestibilità maggiore e, quindi, maggior comfort durante le escursioni o competizioni ciclistiche. La particolare forma anatomica si ottiene con l'utilizzo di una serie di stampi e controstampi progettati in modo da ottenere una curvatura multidirezionale; oppure tramite la realizzazione di due semilune, che vengono cucite insieme tramite cucitura *flatlock*, che rende piatto il punto di unione dei due pezzi, o, in alternativa, attraverso la cucitura ad ultrasuoni (*seamless*), che permette di ridurre le cuciture presenti nel tessuto finale.

Durante la progettazione del fondello, bisogna tenere conto di varie caratteristiche che deve possedere necessariamente. Tra queste vi sono:

- Permanenza del colore. Il colore dei fondelli non deve essere trasferito per sfregamento o sudorazione. Per tale motivo si sfrutta nel processo la tintura in pezza.
- Batteriostaticità. La proliferazione dei batteri risulta facilitata in ambienti umidi, quindi è fondamentale effettuare un trattamento batteriostatico per evitare la crescita di essi.
- Controllo del sudore. Il fondello deve avere la capacità di assorbire il sudore ed espellerlo velocemente. Per tale scopo è sottoposto ad un trattamento idrofilizzante.
- Traspirabilità. L'aria deve passare liberamente attraverso il fondello e il tessuto in cui è cucito.
- Sensazione sulla pelle. Deve essere morbido, per garantire il comfort, effetto che si ottiene tramite processi di lavorazione, che rendono il tessuto "nobilitato".
- Elasticità e memoria di forma. Il fondello deve accompagnare il movimento del ciclista, quindi non può essere rigido. Tale caratteristica deve essere mantenuta nel tempo ed alla fine dell'impiego deve tornare alla forma iniziale (effetto *shape memory*).
- Resistenza all'abrasione. Durante la pratica sportiva, il fondello è soggetto a continuo sfregamento. Questo tipo di sollecitazione non deve portare ad un danneggiamento del fondello, perciò sono utilizzati materiali resistenti all'abrasione.
- Densità. È la misura della massa per unità di volume; si indica in chilogrammi per metro cubo (Kg/m^3).
- Portanza. Il materiale deve contrastare il peso a cui è sottoposto, in modo tale da evitarne lo schiacciamento. In particolare, più alta è la densità, maggiore sarà il peso necessario per deformarlo. Per tale motivo, in genere, si preferisce una densità alta (tra 40 e 120 kg/m^3).

In funzione di tali fattori, ad oggi le schiume utilizzate dall'Elastic Interface (*brand* dell'azienda Cytech) sono di due tipi: nel *top*, ovvero nella parte del fondello, in cui è di fondamentale importanza la traspirabilità, si usano schiume reticolate, caratterizzate da celle di più grandi dimensioni, per favorire il passaggio dell'aria e ridurre il calore; nelle imbottiture, invece, risulta essenziale l'elasticità, quindi la struttura del materiale deve essere più compatta, così da mantenere nel tempo le caratteristiche desiderate.

Tra le imbottiture, è stata realizzata, ad esempio, l'*hybrid cell system* dall'Elastic Interface (*Fig.2*). Essa è composta da una struttura a cella mista, densità di 200 Kg/m^3 e un elevato

recupero elastico. Queste proprietà hanno permesso di produrre il fondello con uno spessore più piccolo e più leggero, più traspirante, ma, al tempo stesso, con un'elevata resistenza all'usura.

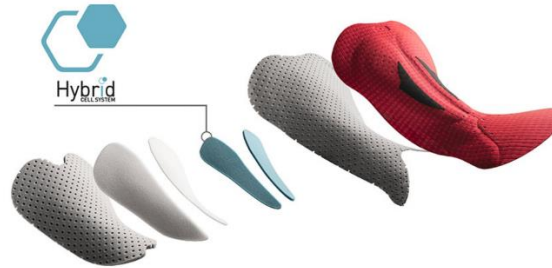


Figura 2 Hybrid cell sistem dell'Elastic Interface.

Oltre alla struttura delle schiume utilizzate, si è cercato di migliorare anche la stabilità e la vestibilità dell'elemento tramite il graduale passaggio tra un'imbottitura e l'altra del fondello, in particolare attraverso un taglio diagonale delle schiume, così da creare bordi morbidi e aree di transizione gradualità, e la traspirabilità tramite l'*air mapping*. Quest'ultimo è un nuovo concetto dell'Elastic Interface, in cui il *top* del fondello è estremamente sottile e caratterizzato da fori che favoriscono il passaggio dell'aria, in modo tale da mantenere la temperatura della pelle il più bassa possibile.

Ad oggi, si è cercato di individuare nuove tecniche di produzione dei fondelli, che permettano di diminuire i costi di produzione e di ottimizzare i tempi del processo e di progettazione. In particolare, è stata sfruttata una tecnologia sempre più emergente nel settore industriale, ovvero il *3D printing*.

1.1.2 Tecnologie di produzione innovative: 3D Printing

Esistono diverse tecniche per la produzione di manufatti, che possono essere racchiuse in tre principali categorie (Fig.3). La prima è la *Formative Manufacturing*, in cui l'oggetto desiderato viene prodotto attraverso il calore e la pressione. In particolare, il materiale viene prima fuso, estruso ed inserito all'interno di uno stampo sotto pressione (*injection molding* o *die casting*), fuso e versato dentro lo stampo (*casting*) oppure pressato o tirato per ottenere la forma desiderata (*stamping*, *vacuum forming* o *forging*). Viene, in genere, utilizzata per la produzione di oggetti di grandi dimensioni, perché gli strumenti utilizzati sono complicati da produrre e anche molto costosi, il che rende redditizia tale categoria solo per volumi elevati.

Si ha, poi, la *Subtractive Manufacturing*, in cui l'oggetto desiderato viene ottenuto andando a rimuovere pezzi da un blocco unico di materiale. In questa categoria rientrano la fresatura (CNC

Milling) e le operazioni a macchina come la perforazione (*drilling*) e il taglio (*cutting*). Utilizzata per ottenere manufatti con elevata precisione, risulta, però, un processo costoso, a causa delle grandi quantità di materiale rimosse per ottenere la geometria finale.

Come ultima categoria, vi è l'*Additive Manufacturing*. La ASTM International definisce quest'ultima, nella norma ASTM F2792-10, come “un processo di unione di materiali per ottenere oggetti da modelli 3D, generalmente attraverso deposizione di strati successivi, al contrario della *Subtractive Manufacturing*”.

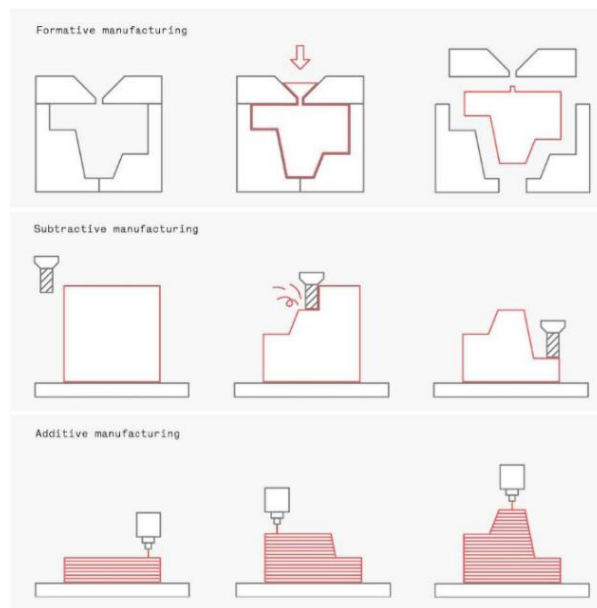


Figura 3 Schema delle categorie di produzione di manufatti.

È proprio l'*Additive Manufacturing*, definita anche *Rapid Prototyping*, il metodo che sfrutta il *3D Printing*.

Erroneamente, si pensa che tale tecnologia si sia sviluppata negli ultimi anni, in realtà, Hideo Kodama, nel 1981, creò un prodotto attraverso l'utilizzo della luce ultravioletta, per indurire i monomeri precursori e ottenere oggetti solidi. Questo processo rappresentò il trampolino di lancio per la Stereolitografia (SLA), tecnica di AM, che fu brevettata successivamente da Charles Hull nel 1986. Due anni dopo, Carl Deckard brevettò la sinterizzazione applicata a tecnologie di *additive manufacturing*, dando vita alla *Selective Laser Sintering* (SLS). Contemporaneamente, Scott Crump, co-fondatore della Stratasys Inc., acquisì un brevetto per un altro processo di *Rapid Prototyping*, ovvero la *Fused Deposition Modeling*, FDM. Quindi, negli anni Ottanta, è nata la stampa 3D e, in meno di dieci anni, hanno brevettato le tre principali tecnologie di 3D Printing.

Inizialmente veniva utilizzata per la creazione di prototipi, ad esempio per la progettazione di un edificio, in cui veniva prima stampato il modello 3D da presentare ai clienti. Successivamente l'utilizzo dell'*Additive Manufacturing* si è espanso anche per la creazione di strumenti per lo stampaggio ad iniezione e, infine, per la formazione di prodotti finiti.

Come già anticipato, vi sono diverse tecniche di stampa 3D, ma tutte seguono cinque step fondamentali per l'ottenimento del prodotto (*Fig.4*). Il primo step si basa sulla produzione del file, che consiste nella creazione di un modello digitale in 3D dell'oggetto da stampare, normalmente nel formato CAD (*Computer Aided Drafting*). Questo modello, oltre a disegnare, permette, pure, di eseguire simulazioni su diversi parametri, quali ad esempio forza, temperatura e resistenza, prima della creazione fisica del prodotto, così da ottimizzarli e, quindi, favorire la velocità e l'economicità di progettazione. Successivamente il file è convertito nel formato STL (*Standard Triangulation Language*). Esso sfrutta, in genere, la composizione di triangoli per descrivere la superficie di un oggetto complesso. Tale file viene, poi, importato in un *slicer software*, come ad esempio Simply3D, che suddivide l'oggetto 3D in più strati 2D e converte il file STL in G-code, che rappresenta il linguaggio di programmazione utilizzato nella stampante 3D. Inoltre, il programma di *slicing* contiene la configurazione della stampante, come le dimensioni del piano di stampa e permette di determinare tutti i parametri di stampa, come la presenza e la posizione del supporto, l'altezza di ogni *layer*, la geometria dell'*infill*, la velocità di stampa, etc. Dopo di ciò, si passa allo stampaggio, come terzo step, tramite stampante 3D, dell'oggetto desiderato, che una volta ottenuto deve essere rimosso (quarto step). Quest'ultimo passaggio per alcune tecniche AM è semplice, per altri metodi di stampa industriale, invece, risulta più complesso e prevede l'estrazione dello stampato quando è ancora attaccato alla piastra in ambienti sicuri e controllati. Come ultimo step, a seconda del tipo di stampa, può essere richiesto un post processing; anch'esso diverso in funzione del tipo di stampa, ad esempio se è presente un supporto, questo viene rimosso, oppure in alcune tecniche si richiede un processo di polimerizzazione tramite raggi UV prima dell'utilizzo, o, in altri casi, l'oggetto stampato può essere direttamente utilizzato.

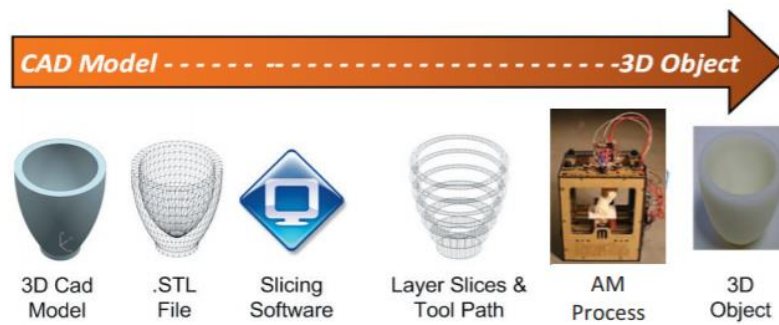


Figura 4 Processo generalizzato di Additive Manufacturing.

Tra le più comuni tecnologie utilizzate per la lavorazione dei materiali polimerici, si ha la *Fused Filament Fabrication* (FFF), chiamata anche *Fused Deposition Modeling* (FDM), che si basa sull'estrusione del materiale, riscaldato al di sopra della sua temperatura di rammollimento e raffreddato non appena fuoriesce dall'ugello della testa di estrusione (Fig.5).

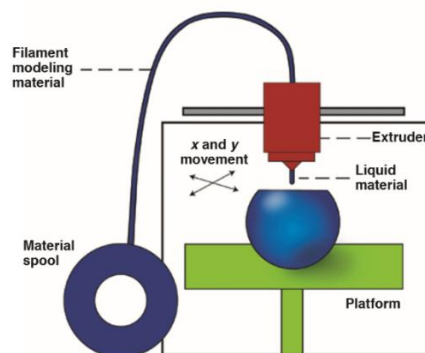


Figura 5 Schema di stampa FFF

Altri tipi di stampa sono la *Stereolithography* (SLA) e il *Direct Light Processing* (DLP), in cui la produzione è legata a tecnologie di *Vat Polymerization*. In particolare, la Stereolitografia, tecnica più antica di *Additive Manufacturing*, sfrutta l'irraggiamento di un laser UV per fotoreticolare localmente una resina polimerica liquida contenuta in una vasca² (Fig.6). Il laser UV disegna una sezione trasversale dell'oggetto, formando ogni *layer*. Quando l'indurimento di uno strato viene completato dal laser, la vasca scende di una distanza pari allo spessore dello strato, permettendo alla resina non indurita di coprire lo strato precedente. Tale processo viene ripetuto fino a quando l'oggetto 3D non prende forma³. La DPL risulta identica alla SLA, la differenza è legata alla natura della sorgente luminosa, in particolare, il laser viene sostituito da un proiettore, che polimerizza un intero strato alla volta, in contrasto con il laser SLA, che deve,

invece, disegnare l'intero strato per produrre il *layer*³ (Fig.7). La conseguenza di ciò è che la DPL risulta una tecnica di stampa più veloce della SLA.

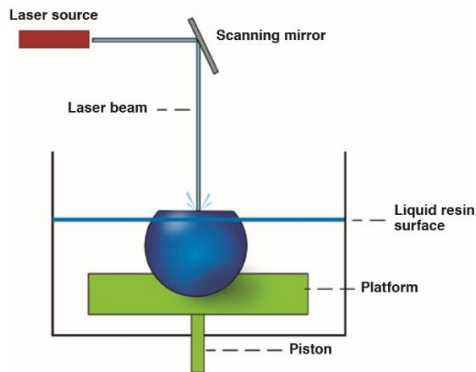


Figura 6 Schema di stampa SLA.

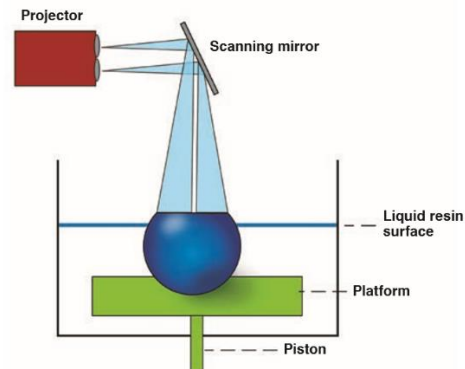


Figura 7 Schema di stampa DPL.

Un'altra tecnica comune di stampa 3D è la *Selective Laser Sintering* (SLS), che sfrutta un laser come fonte termica per indurre l'unione, tramite fusione, delle particelle polimeriche o metalliche in una specifica zona. Il processo inizia riscaldando le polveri ad una temperatura appena sotto il punto di fusione, uno strato di esse viene, poi, depositato su un piano di costruzione, dove un laser a CO₂ sinterizza e solidifica selettivamente le particelle. Come la SLA, anche in questo caso, una volta solidificato il *layer*, il piano si abbassa di uno spessore pari all'altezza dello strato, e un nuovo strato di polveri viene depositato sul piano, sopra lo strato solidificato. Il ciclo si ripete fino alla formazione del prodotto desiderato. Uno dei vantaggi di questa tecnica è che non necessita di supporti e, inoltre, il riscaldamento iniziale della polvere e l'esposizione al laser provoca la fusione delle particelle in più direzioni, di conseguenza si ottengono parti omogenee. L'isotropia, però, risulta essere limitata all'utilizzo di un solo materiale, perché quando si lavora con particelle composite, si ottengono comunque materiali anisotropi.

Il *Drop On Demand* (DOD) è un'altra tipologia di *Additive Manufacturing*, che si basa sul *Material Jetting*, in cui viene depositato uno strato di precursore fotopolimerizzabile che viene reticolato da luce UV. Anche in questo caso, sfruttando il funzionamento *layer-by-layer*, il processo si ripete fino alla completa costruzione dell'oggetto (Fig.8). Differentemente dalla SLS, in questo caso è necessaria la presenza del supporto, che viene, poi, rimosso in processi di post-lavorazione. Per tale motivo, le stampanti DOD sono, in genere, caratterizzate da due getti: uno deposita il materiale di costruzione, l'altro si occupa del materiale di supporto. Il DOD risulta una delle tecniche più accurate di 3D printing, grazie all'elevata precisione e

risoluzione dell'ordine di $10\text{-}30\ \mu\text{m}$ ⁴. La precisione è legata alla presenza di un *fly-cutter* che, sfiorando lo strato appena formato, garantisce una superficie perfettamente piana.

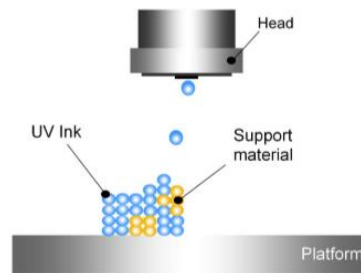


Figura 8 Schema Material Jetting.

La scelta di tutte queste tecnologie è basata sul tipo di materiale che deve essere lavorato, ad esempio materiali polimerici o metallici, sulla precisione dimensionale e su requisiti di post-lavorazione.

Focalizzando l'attenzione sui materiali polimerici utilizzati per la stampa 3D, si possono distinguere due diverse categorie: polimeri termoindurenti e termoplastici. I primi, in presenza di opportune condizioni, si trasformano in materiali rigidi, insolubili e infusibili. Questa trasformazione è dovuta a reazioni di reticolazione, in cui si creano legami tra le varie catene macromolecolari, grazie alla presenza di gruppi funzionali reattivi. Tale reazione può essere indotta dal calore, dalla presenza di agenti reticolanti o dalla luce. Quindi, a seguito del processo di formatura, si ottiene un materiale duro, che se riscaldato successivamente non fluisce, ma degrada. I polimeri termoplastici, invece, sono generalmente caratterizzati da catene macromolecolari lineari o poco ramificate. Possono essere amorfi o semicristallini; se riscaldati si ammorbidiscono fino a liquefarsi e si induriscono in un successivo raffreddamento. Tale processo risulta reversibile, permettendo, così, di ripetere le operazioni di riscaldamento e raffreddamento più volte, mantenendone pressoché invariate le caratteristiche. Per tale motivo questa categoria di materiale viene impiegata nel processo FDM. Un esempio di essi è l'ABS (copolimero a blocchi acrilonitrile-butadiene-stirene), che presenta un'elevata resistenza agli urti e tenacità. È caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa abbastanza alta ($T_g = 80\text{-}125\ \text{°C}$), quindi risulta resistente fino a circa $80\ \text{°C}$, senza subire deformazioni. I materiali termoindurenti, invece, non potendo essere nuovamente fusi, vengono, in genere, trattati con processi come SLA, DLP e il *Material Jetting*, che sfruttano laser o raggi UV per indurre la reticolazione e, quindi, l'indurimento dei fotopolimeri. Un esempio di termoindurenti sono le resine epossidiche che vengono polimerizzate tramite radiazione UV.

I polimeri vengono lavorati nei processi di *Additive Manufacturing* sottoforma di filamenti o di precursori fluidi, in funzione della tecnologia scelta: per FDM si utilizzano filamenti, mentre per SLA/DPL, SLS e *Material Jetting* vengono impiegate precursori fluidi da indurire per ottenere resine.

Per concludere, dunque, l'*Additive Manufacturing* può essere definita come una tecnologia emergente rivoluzionaria che potrebbe migliorare l'approccio alla progettazione e alla produzione con profonde implicazioni geopolitiche, economiche, sociali, demografiche, ambientali e di sicurezza ⁵. Tutto ciò deriva dal fatto che il prodotto finale potrebbe essere costruito in un singolo processo, diversamente dalle altre due categorie, in cui si ottengono più pezzi che devono, poi, essere assemblati; la presenza di file STL permetterebbe, attraverso Internet, di stampare gli oggetti desiderati in qualsiasi parte del mondo in cui si trova una stampante 3D in grado di soddisfare i parametri di progettazione; con una singola stampante si potrebbero ottenere una vasta gamma di geometrie dei materiali, senza costi aggiuntivi derivanti dal cambio di pezzi dell'impianto; l'energia consumata durante la produzione e il trasporto sarebbe notevolmente ridotta ed, infine anche il costo della manodopera risulterebbe minore.

1.1.2.1 Fused Deposition Modeling (FDM)

La FDM o FFF è una delle tecnologie più comuni di *Additive Manufacturing*, sviluppata da Stratasys ad Eden Prairie, in Minnesota. Attualmente rappresenta la soluzione più economica e attuabile anche a livello domestico, questo ne giustifica l'ampia diffusione negli ultimi anni. In questo processo, un filamento di materiale polimerico viene ammorbidito e fuso con l'aiuto del calore e viene estruso, cioè spinto e forzato attraverso un ugello di diametro ridotto e, quindi, depositato *layer-by-layer* sulla piattaforma o sul letto di costruzione ⁶. Il filamento ha un diametro standard di 1,75 mm o 2,85 mm ed è fornito sotto forma di bobine. La macchina FDM più comune è costituita da una struttura cartesiana standard (piano X/Y) e una testa di estrusione. Il filamento viene srotolato dalla bobina tramite un motore e da una serie di ingranaggi e viti che esercitano pressione sul filamento per spingerlo attraverso il tubo guida in PTFE all'interno della camera riscaldata, dove avviene la fusione del filamento e, successivamente, verso la testa di estrusione.

I materiali e la geometria stampati devono soddisfare la loro successiva applicazione e la loro integrazione nel processo usato. Per applicazioni strutturali è importante che vi sia una forte adesione inter-stato in corrispondenza o in prossimità dei loro punti di fusione, in modo tale da evitare cedimenti strutturali anticipati, e devono essere caratterizzati da una composizione e una

morfologia appropriata da fornire una parte relativamente priva di stress e di bassa distorsione una volta che il materiale ha raggiunto la temperatura ambiente. Un materiale, inoltre, per essere sfruttato per la FDM deve presentare un modulo di flessione e resistenza adeguato per trovarsi sottoforma di filamento, arrotolato e usato come “pistone” per spingere il materiale verso la testa di estrusione. Inoltre, il materiale allo stato fuso deve essere caratterizzato da una viscosità entro certi limiti, per produrre estrusi di larghezza ben definita su un’ampia gamma di geometrie e di velocità di deposizione ⁷. Infatti, con una viscosità troppo elevata si otterrebbe una scarsa adesione tra i diversi strati, in quanto l’estruso non riuscirebbe ad adagiarsi efficientemente sulla superficie del layer sottostante. Mentre, viscosità troppo basse non sarebbero in grado di garantire un estruso con larghezza stabile, in quanto il fuso avrebbe un comportamento simile ad un liquido. In funzione di ciò, i materiali sfruttati in questa tecnologia, come già evidenziato, sono termoplastici. Tra i più comuni, si ha l’ABS, utilizzato per diverse applicazioni, dagli strumenti musicali ai componenti automobilistici. Aderisce bene, quindi permette alte velocità di stampa, però tende a deformarsi durante la sua deposizione nella piattaforma, in particolare quando si stampano pezzi di grandi dimensioni. Tale problema viene risolto, utilizzando un letto riscaldato. Molto utilizzato è, anche, l’acido polilattico (PLA), polimero biodegradabile, derivante da risorse rinnovabili, ottenuto tramite fermentazione batterica. Permette velocità di stampa elevate e, a differenza dell’ABS, risulta dimensionalmente stabile durante la stampa, quindi solitamente non necessita di un letto riscaldato. Presenta, però, degli svantaggi relativi all’assorbimento di umidità, in particolare, durante il riscaldamento, l’umidità assorbita dall’aria può provocare la formazione di bolle di vapore, danneggiando la stampa. Oltre a questo, essendo un poliestere, il PLA risulta soggetto ad idrolisi; essa provoca la rottura casuale delle catene macromolecolari, causando, così, una diminuzione del peso molecolare e, quindi, un crollo delle proprietà meccaniche del materiale. Per tale motivo non è ideale per un uso esterno a lungo termine o in ambienti ad alta temperatura e umidità ³. Questi materiali si possono trovare in diversi colori e presentano costi relativamente bassi. Per la stampa 3D, vengono, anche, utilizzati materiali come gli elastomeri termoplastici. Tali materiali costituiscono una classe intermedia tra gli elastomeri e le plastiche. Si stanno affermando come sostituti delle gomme vulcanizzate, in quanto presentano diversi vantaggi quali la flessibilità, buona elasticità e resistenza alla fatica, ridotti tempi di processo e bassi costi di trasformazione. Queste caratteristiche derivano dalla presenza nella loro struttura di una parte *hard*, che funge da segmento rigido e aiuta a garantire il ritorno elastico, e una parte *soft*, che rappresenta la zona flessibile responsabile della grande deformabilità dell’elastomero. Un esempio è il TPU, elastomero termoplastico a base poliuretana, caratterizzato da catene lineari flessibili

diidrossiterminate, che fungono da segmento *soft*, connesse da tratti poliuretanici, che delineano la fase *hard*.

Esistono, poi, alternative, come i polimeri ad alte prestazioni, ad esempio il PEEK e il PEI, che hanno un costo più elevato, derivante da migliori proprietà meccaniche e termiche. Vengono, di fatti, definiti “ad alte prestazioni”, perché caratterizzati da un’elevata resistenza, rigidità e duttilità anche ad elevate temperature. Tuttavia, per quest’ultimo motivo lo stampaggio di polimeri ad alte prestazioni richiede temperature di stampa più elevate. Questo va ad influire sull’economicità del processo e sulla difficoltà di stampa. Solitamente l’impiego di alte temperature aumenta la probabilità di riscontrare una delle problematiche più comuni del processo FDM, il *warping*, ovvero la deformazione e la torsione dello stampato durante la stampa. Questo difetto si manifesta maggiormente in materiali caratterizzati da elevata cristallinità ed è legato ad un raffreddamento differenziale del materiale, in altre parole le zone perimetrali dello stampato si raffreddano più velocemente di quelle centrali. Questo fenomeno porta alla contrazione del materiale nelle zone sottoraffreddate, in entità maggiore tanto più è elevato il coefficiente di espansione termica (CTE) del materiale, che si riflette in stress interni del materiale. Quando questi stress sono troppo elevati si ha la distorsione strutturale dello stampato, un fenomeno chiamato *warping* (Fig.9). Lo stress interno è prodotto principalmente durante il raffreddamento dalla temperatura di transizione vetrosa alla temperatura della camera T_e . Il raffreddamento dell’estruso risulta un processo veloce: per l’ABS P400, ad esempio, sono necessari 0,55 secondi, per passare dalla temperatura di fusione a 270 °C alla temperatura di transizione vetrosa a 94 °C, estrudendolo con un ugello di 0,254 mm di diametro, e 1,20 secondi per passare dalla temperatura di transizione vetrosa a 95°C fino alla temperatura della camera T_e pari a 70°C⁸. Il problema è legato al fatto che per completare la deposizione di un intero strato si necessita di un tempo molto più lungo rispetto al tempo di raffreddamento. La conseguenza di ciò è che la temperatura dello strato che si deposita è considerata uguale agli strati già completati, quindi uguale alla temperatura T_e , però l’aggiunta appena estrusa, mantiene la temperatura dell’ugello, senza perdite di calore⁹. Tutto ciò determina un accumulo di sollecitazioni interne, che causano una deformazione inter-strato lungo la direzione verticale del piano di deposizione, ovvero il *warping*.

Un letto riscaldato e una buona adesione al piatto svolgono un ruolo importante limitando le possibili deformazioni o distorsioni: si è visto che aumentando la temperatura del piano di deposizione, il *warping* diminuisce. Di fatti, quando la T_e raggiunge la temperatura di transizione vetrosa(T_g), la deformazione è pari a zero; tuttavia aumentando la temperatura della

camera, va ad aumentare anche il tempo di solidificazione del materiale depositato, il che potrebbe influenzare la qualità della stampa, perché il filamento andrebbe a depositarsi in uno strato non ancora del tutto solido⁹. Si è, inoltre, notato che tale deformazione risulta dipendere dalla lunghezza del pezzo da stampare, quindi dividendo in più parti l'oggetto, si riduce la probabilità di *warping*¹⁰ e, anche, dal numero di *layer* depositati: tanto più alto è il pezzo da stampare, tanto più grande sarà la deformazione¹¹. Un altro stratagemma per aggirare il *warping* è quello di progettare una base dello stampato più ampia aggiungendo i cosiddetti “*skirt*”, in modo tale da dare più adesione al piano. In seguito, il materiale in eccesso nella base può essere facilmente rimosso.

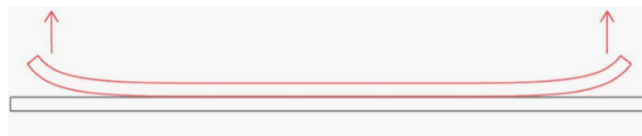


Figura 9 Deformazione warp.

Un altro fattore rilevante è l'adesione dei vari strati depositati. Quando il materiale viene estruso, deve legarsi con gli altri strati prima di solidificare, per formare un unico pezzo solido. Per tale motivo, l'estruso viene pressato contro i *layer* già stampati, fondendo parzialmente la superficie del *layer* sottostante. La forza applicata e la parziale fusione permettono l'adesione dei vari *layer* e causano la formazione di strati con sezione non perfettamente circolare, bensì ovale (Fig.10). A causa di ciò, tra uno strato e l'altro si generano delle piccole valli, che danno origine ad un tipico aspetto a strati dell'oggetto stampato. Questo fenomeno, oltre alla qualità della stampa, va, anche, ad influire sulle proprietà meccaniche finali del pezzo, in quanto se si sottopone l'oggetto ad uno sforzo, nell'interfaccia tra uno strato e l'altro si possono formare delle microfratture.

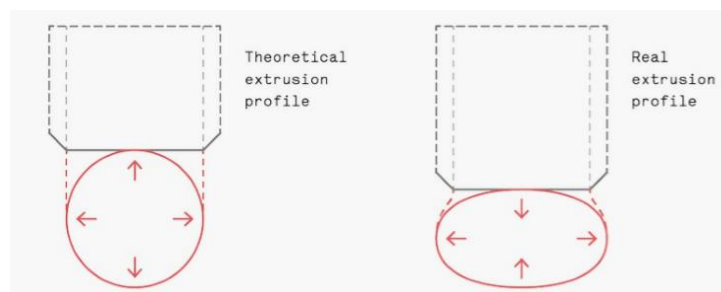


Figura 10 Sezione layer.

Un altro fattore che gioca un ruolo fondamentale durante la stampa è la presenza del supporto. Esso deve essere utilizzato quando si stampano oggetti che presentano sporgenze con angoli inferiori di 45° rispetto al piano di stampa, ovvero ogni volta che lo strato di materiale stampato

è supportato solo parzialmente dallo strato sottostante (Fig.11a e 11b). I layer che vanno a formare la sporgenza non possono essere depositati in aria, di conseguenza viene costruito un ponteggio di supporto, su cui verrà depositato l'estruso. Questo permette di stampare oggetti con diverse geometrie, però, al tempo stesso, va a danneggiare la superficie con la quale entra a contatto, in quanto quest'ultima risulterà più ruvida, andando così ad abbassare la qualità di stampa. Per tale motivo è bene ridurre al minimo la quantità di strutture di supporto, in modo tale da non aderire troppo con lo stampato, ed effettuare processi di post-lavorazione, se si desidera una superficie liscia. In genere, il supporto viene direttamente creato dal programma *licer*, in funzione dell'orientazione della stampa.

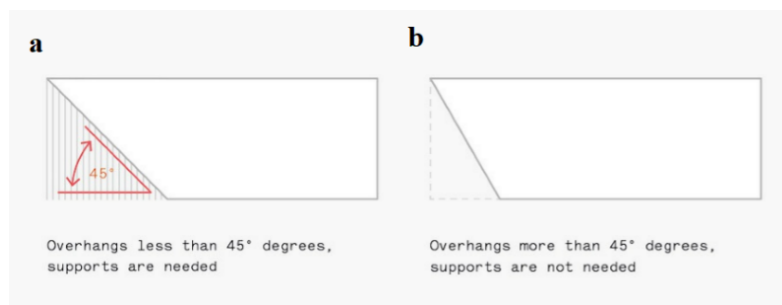


Figura 11 Stampati con sporgenze minori (Fig.11a) e maggiori di 45° (Fig.11b).

Molto spesso, nella macchina sono presenti due teste di estrusione, che permettono l'utilizzo di due materiali diversi, uno, generalmente, usato per costruire l'oggetto desiderato e l'altro per la struttura del supporto. Per facilitarne la rimozione è opportuno utilizzare materiali solubili in acqua o in altri solventi come supporto, così da essere eliminate facilmente una volta finita la stampa. I filamenti utilizzati per questo scopo sono, ad esempio, il PVA e HIPS, che permettono la rimozione della struttura di supporto per solubilizzazione anziché per rimozione meccanica e generano pezzi con superfici più lisce. Per utilizzare tali materiali, bisogna avere una buona adesione tra i due filamenti sfruttati per la stampa. Ad esempio, tra le comuni combinazioni si ha il PLA utilizzato come materiale primario di stampa e il PVA per il supporto, che si solubilizza in acqua calda, oppure l'ABS con l'HIPS, che si solubilizza in una miscela in rapporto 1:1 di limonene e alcool isopropilico. Nonostante ciò, l'utilizzo di un supporto solubile va ad aumentare il costo di produzione, a causa dell'elevato costo del filamento solubile e dell'aumento del tempo di stampa. Anche per questo motivo è meglio minimizzare la quantità di materiale di supporto, in quanto un minor supporto contribuisce a tempi di stampa più rapidi, processi di post-lavorazione più brevi e riduzione del prezzo complessivo dell'oggetto ¹².

Dove, invece, è presente un solo estrusore, in genere vengono utilizzati due diversi stili di supporto: l'*accordion* e il *tree-like* (Fig.12 a e 12 b). Il primo è quello più comune, adatto alla

maggior parte delle stampe grazie alla sua geometria semplice. Esso, però, richiede più materiale rispetto al supporto *tree-like*, quindi il costo di stampa risulta maggiore. Il *tree-like*, oltre ad essere meno costoso, presenta un minor contatto con l'oggetto stampato, di conseguenza la stampa finale risulta di maggiore qualità. Nonostante ciò, non è adatto per geometrie complesse, perché offre meno stabilità.

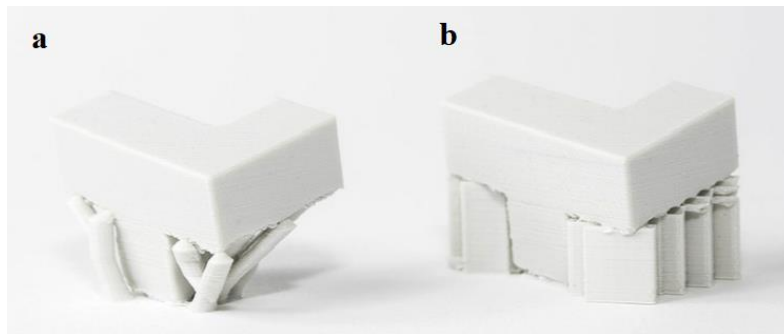


Figura 12 Tipi di supporto: *tree-like support* (Fig.12 a) e *accordion support* (Fig.12 b).

Durante la stampa, bisogna, anche, considerare l'*infill*, ovvero il riempimento, e la sua geometria. La percentuale di *infill* teoricamente può essere variata da 0% a 100%, in funzione dell'applicazione del pezzo, perché cambiando il riempimento, varia la densità del materiale finale e, di conseguenza, anche le sue proprietà meccaniche ¹³. Oltre a ciò, aumentare il riempimento comporta anche un incremento del tempo di stampa e dei costi di produzione. In genere, un valore di densità del 40% è sufficiente per conferire a quasi tutti i modelli una buona resistenza meccanica, anche se il valore più comune di *infill* è tra il 20% e il 25%, che corrisponde al valore minimo richiesto in molte applicazioni. Anche la geometria del riempimento influisce sulle prestazioni dello stampato. Di fatti, la sua scelta dipende dal tipo di modello, dalla resistenza strutturale desiderata e dalla velocità di stampa. I software di *slicing* offrono numerosi modelli di riempimento, ma più comuni sono lineare, rettilineo e a nido d'ape, detto *honeycomb* (Fig.13 a, 13 b e 13 c). La geometria lineare genera un modello con connessioni lineari tra le pareti del pezzo, il disegno rettilineo crea una maglia rettangolare e il modello a nido d'ape produce celle esagonali simili ad un nido d'ape ¹⁴. Esistono, anche, altri tipi di geometrie particolari, ma molto spesso non vengono utilizzate perché richiedono tempi di stampa più lunghi e non risultano necessari per l'applicazione finale dell'oggetto.



Figura 13 Rappresentazione delle geometrie di infill: a) lineare, b) rettilineo e c) *honeycomb*.

Grazie a questi fattori ed altri, come la velocità di estrusione, l'altezza dei vari strati e la presenza o meno dello *skirt*, la FDM si presta bene per la realizzazione di pezzi robusti, duraturi e dimensionalmente stabili, con alto grado di precisione.

1.1.2.2 Proprietà meccaniche di stampati 3D

Come già evidenziato, le caratteristiche dei manufatti finali dipendono dai vari parametri precedentemente elencati. Tali caratteristiche sono state studiate attraverso tre aspetti principali: qualità della superficie, precisione dimensionale e comportamento meccanico. Siccome i manufatti stampati tramite FDM attualmente sono richiesti anche per applicazioni funzionali e strutturali, e non solo prototipali, il comportamento meccanico risulta l'aspetto che ha ricevuto maggiore attenzione in letteratura ¹⁵. Rodriguez et al., ad esempio, hanno sviluppato un modello per studiare il comportamento meccanico dell'ABS. Inizialmente lo studio si è concentrato sulla mesostruttura dei materiali ⁸, poi sulla misura della resistenza a trazione del singolo filamento e dei campioni FDM unidirezionali, in questo modo è stato possibile determinare l'orientamento della catena polimerica ¹⁶. Infine, ha dimostrato, tramite un modello analitico per l'ABS unidirezionale, che la forma dei vuoti, dipendente dalla geometria e dalla percentuale di *infill*, ha una notevole influenza sulle proprietà meccaniche. Si è visto che aumentando la percentuale di *infill*, ovvero aumentando la densità, diminuisce la quantità di vuoti e, di conseguenza, aumenta la resistenza a trazione; anche con la stessa percentuale di *infill*, ma con geometrie differenti risulta variare la resistenza a trazione. In particolare, lo studio di M. Fernandez-Vicent et al. ha dimostrato che passando da una geometria rettilinea all'*honeycomb*, la resistenza aumenta leggermente, di un valore inferiore al 5%. Questo fenomeno viene principalmente attribuito a piccole variazioni sulla quantità di materiale depositato nelle diverse stampe e, anche, alla diversa traiettoria di deposizione e, quindi, i vari strati risultano legati in modo diverso nei due modelli ¹⁵.

Le proprietà meccaniche di un manufatto prodotto per stampa 3D sono influenzate dall'orientamento del materiale e dalla direzione che si prende in considerazione nell'applicazione dello sforzo. Questa caratteristica deriva dalla struttura multistrato degli stampati 3D, la quale conferisce proprietà anisotrope, quindi le proprietà non scalari, quali resistenza, rigidità, tenacità e duttilità, sono diverse lungo i tre assi (*Fig. 14*).

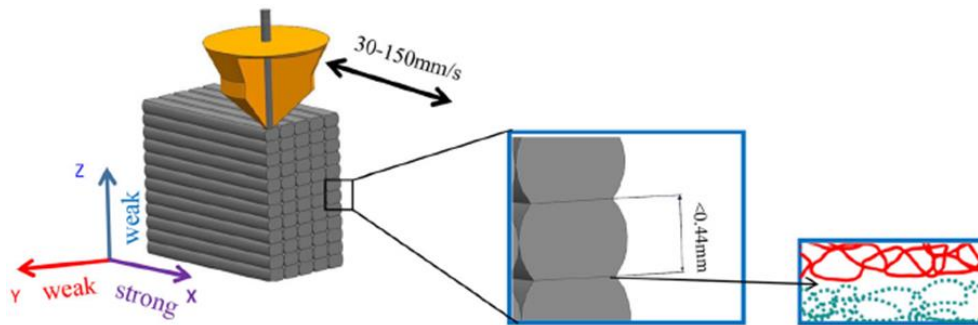


Figura 14 Rappresentazione della struttura multistrato e delle proprietà anisotrope di uno stampato 3D

Applicando uno sforzo in trazione lungo la direzione di orientamento dello stampato si ottiene una resistenza maggiore, rispetto alla direzione perpendicolare ad essa. Di fatti, uno studio condotto da S. Rangisetty et al. ha dimostrato che un campione stampato con *infill* concentrico a 0° , presenta una resistenza a trazione maggiore rispetto a campioni caratterizzati da *infill* lineari con angoli a $\pm 45^\circ$ e $0^\circ/90^\circ$, proprio perché i *layer* nel concentrico risultano paralleli alla direzione del carico applicato (Fig.15 a, 15 b e 15 c). Nel caso di PLA i valori di resistenza per il lineare a $0^\circ/90^\circ$, a $\pm 45^\circ$ e concentrico a 0° sono rispettivamente 5,462 psi, 5,406 psi e 7,989 psi ¹⁷. Anche per prove in compressione è evidente l'anisotropia che caratterizza questi stampati. Ad esempio, se si applica una forza lungo la direzione di deposizione, la resistenza a compressione risulta maggiore, rispetto a quella trasversale. Lo studio di C.S. Lee at al. ha permesso di attestare un aumento dell'11,6% della resistenza a compressione, usando per la stampa un filamento di ABS ¹⁸.

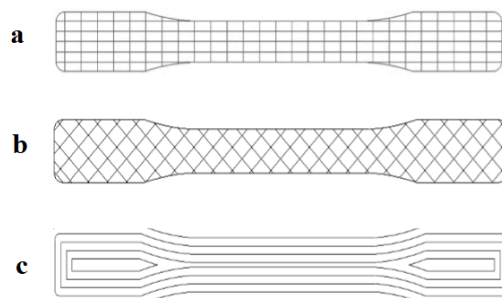


Figura 15 Provini stampati con diversi infill: lineare $0^\circ/90^\circ$ (a), lineare $\pm 45^\circ$ (b) e concentrico 0° (c).

Come detto in precedenza, l'anisotropia delle proprietà meccaniche deriva anche dalla struttura multistrato degli stampati 3D: l'adesione tra i *layer* e la mancanza di continuità di materiale contribuisce alla debolezza degli stampati, proprio perché tra i vari *layer* si creano dei piccoli avvallamenti, in cui si ha una concentrazione di stress. Come conseguenza di ciò, è importante impiegare il corretto orientamento di stampa, in modo tale che il comportamento anisotropo

non vada ad influenzare negativamente sulle prestazioni del pezzo. Per esempio, nel caso in cui lo stampato fosse soggetto ad una trazione, è bene che la stampa sia orientata in modo da avere la direzione di deposizione parallela al carico applicato.

Quando, invece, si utilizzano materiali più flessibili, come gli elastomeri termoplastici, in genere si tiene conto di altre proprietà che dipendono fortemente dall'orientamento e dalla geometria impiegata, ad esempio il *damping*, che descrive lo smorzamento della propagazione delle vibrazioni, e l'isteresi, ovvero l'energia assorbita dal materiale in un ciclo di compressione ed espansione. Per quanto riguarda il *damping*, esso risulta dipendere dal fatto che i materiali polimerici sono caratterizzati da una natura viscoelastica, che permette di assorbire le vibrazioni invece di propagarle, come farebbe un materiale con comportamento puramente elastico. Di fatti, un materiale elastico converte tutto il lavoro subito, ovvero lo stress, in energia potenziale, che restituisce totalmente, una volta cessato lo sforzo. Perciò, nel caso di un comportamento totalmente elastico lo stress applicato e la deformazione subita sono in fase tra loro. Mentre nel caso di comportamento totalmente viscoso, identificato con un fluido viscoso, lo stress e la deformazione sono completamente fuori fase. I polimeri, sono caratterizzati da un comportamento intermedio tra i due estremi, e presentano lo stress imposto e la deformazione subita sfasate di un determinato angolo, indicato con δ (*Fig. 16*) chiamato angolo di sfasamento. La tangente di quest'angolo fornisce il rapporto tra due componenti del modulo del materiale: la componente in fase E^I e quella fuori fase E^{II} , definiti rispettivamente come modulo conservativo e modulo dissipativo. La tangente dell'angolo di sfasamento, $\tan\delta$, rappresenta, quindi, il fattore di dissipazione, proprio perché risulta proporzionale al rapporto tra l'energia dissipata e quella immagazzinata ed esprime l'efficienza che un materiale possiede nel dissipare l'energia. Queste informazioni si ricavano tramite l'analisi dinamico-meccanica (DMA), che rappresenta una metodica di indagine non distruttiva, nella quale una forza dinamica, con andamento sinusoidale, viene applicata ad un materiale, valutandone la risposta meccanica. Solitamente il campione viene sottoposto ad oscillazioni periodiche di piccola ampiezza (che rimane entro la deformazione elastica del materiale stesso) e la risposta viene misurata al variare della temperatura o della frequenza di oscillazione. Uno spettro DMA fornisce informazioni su fenomeni di rilassamento delle catene macromolecolari e le temperature alle quali si verificano indicano un cambiamento in duttilità del materiale sottoposto all'analisi.

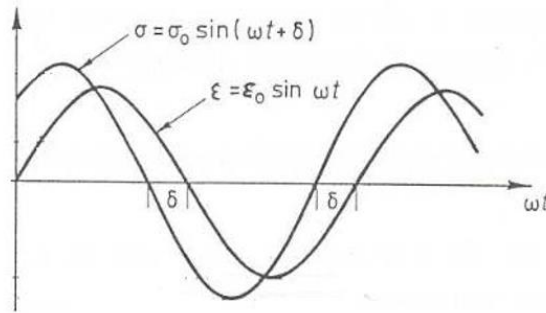


Figura 16 Rappresentazione grafica dello sfalsamento tra stress imposto (σ) e deformazione rilevata (ϵ).

Quindi la FDM può essere adottata per la produzione di strutture flessibili per specifici impieghi, che prevedono l'applicazione di più carichi in compressione o di vibrazioni.

L'altra proprietà peculiare dei materiali elastomerici è l'isteresi. Essa viene studiata applicando sul materiale più cicli di compressione ed espansione e analizzando la curva *stress-strain*. Quest'ultima sarà caratterizzata da tre regioni ben distinte per strutture morbide prodotte attraverso *additive manufacturing*: una prima zona di elasticità lineare, un plateau e una zona di densificazione. A piccoli sforzi di compressione, il comportamento è lineare, poiché le pareti interne dello stampato subiscono una piccola flessione. Man mano che la deformazione procede, le pareti iniziano a crollare, producendo il caratteristico plateau, ovvero un graduale cedimento della struttura a carico pressoché costante. Una volta raggiunto un determinato valore di deformazione, caratteristico per ogni geometria ed *infill*, si ha il contatto completo delle pareti e, quindi, la densificazione quasi totale della struttura. In questa regione la rigidità della struttura aumenta rapidamente e permette di apprezzare la rigidità intrinseca del materiale¹⁹. Rimuovendo il carico applicato, la curva *stress-strain* non sarà più la stessa; ovvero, essa presenta un profilo simile alla curva di carico, ma con valori di *stress* inferiori, perché i materiali elastomerici, assorbono più energia sotto sforzo, rispetto a quella che rilasciano durante lo scarico, dissipandone dunque una frazione in fenomeni viscosi. L'unione della curva di compressione e quella di espansione rappresenta il ciclo di isteresi e l'area compresa tra le due curve definisce la quantità di energia dissipata dal materiale nel ciclo di isteresi, la quale è rilasciata sotto forma di calore (Fig.17). Quindi più grande è l'area, maggiore sarà l'energia assorbita dal materiale durante lo sforzo e, di conseguenza, maggiore sarà l'effetto smorzante. Nello specifico, in questi materiali è fondamentale l'energia assorbita nella seconda zona della curva (*plateau*). Di fatti, per un efficiente assorbimento energetico, è bene che l'energia di compressione sia assorbita con un carico circa costante.

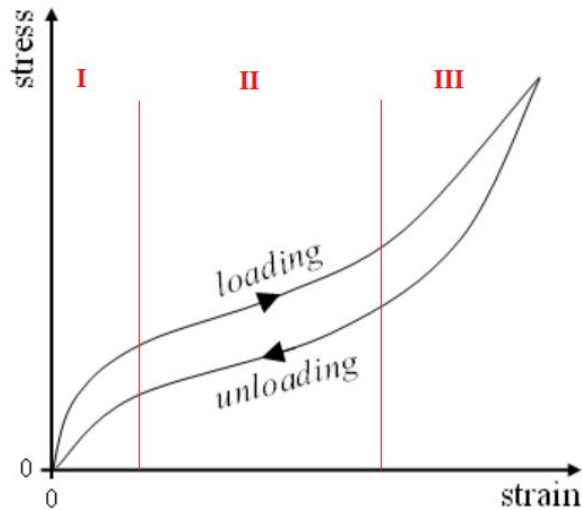


Figura 17 Tipica forma della curva stress-strain per strutture stampate 3D con materiali elastomerici

Questa proprietà può essere, quindi, manipolata con stampati 3D andando a variare la geometria e la densità. Per queste specifiche caratteristiche, sono ampiamente utilizzate le geometrie con strutture cellulari, come, ad esempio l'*honeycomb*. Lo studio di S.R.G. Bates et al. è focalizzato su tali proprietà per stampati 3D, utilizzando la geometria *honeycomb* a diversi valori di *infill*. Lo studio dimostra che l'utilizzo di diverse densità porta a diversi risultati: aumentando la densità dei campioni, diminuisce l'efficienza dell'assorbimento energetico ¹⁹. Oltre a ciò, bisogna considerare la direzione del carico applicato, a causa della natura anisotropa degli stampati. Quindi l'*honeycomb* può essere sottoposto a carichi in direzione del piano o fuori dal piano. Per le sollecitazioni nel piano, la deformazione della struttura comporta la flessione delle pareti cellulari, mentre nella direzione fuori dal piano la deformazione è rappresentata dall'improvvisa instabilità delle pareti cellulari (*buckling*). Per le sollecitazioni meccaniche applicate perpendicolarmente al piano, il carico può essere applicato in due direzioni perpendicolari tra loro e queste creano diversi comportamenti, dovuti all'orientamento delle pareti cellulari ²⁰. Tali direzioni sono state chiamate "*ribbon*" e "*transverse*" (Fig.18)

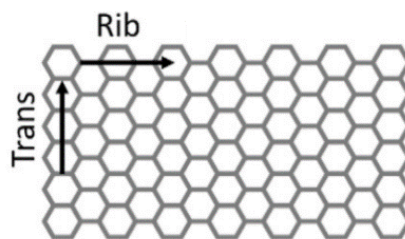


Figura 18 Direzioni transverse e ribbon del carico applicato ad una struttura a honeycomb.

È stato dimostrato che applicando il carico nella direzione *ribbon* si ottiene una curva *stress-strain* caratterizzata da una transizione verso la regione del *plateau* più brusca rispetto alla direzione *transverse* e un *plateau* più piatto, differentemente dalla compressione trasversale che presenta un aumento più marcato nella regione del *plateau* (Fig.19 a e 19 b). Le diverse curve derivano dalla differente compressione che subiscono i campioni: con una deformazione del 15%, le pareti cellulari del campione compresso in direzione *ribbon*, inizialmente allineate verticalmente nel campione, subiscono una rotazione raggiungendo il punto di collasso elastico (Fig.20). Da ciò ne segue un comportamento instabile, legato al fatto che la rotazione risulta più pronunciata nelle pareti cellulari esterne a contatto con la piastra di compressione. Nel caso, invece, di compressione in direzione *transverse* non è presente questo comportamento instabile, ma la deformazione della parte a contatto con la piastra si verifica a stress più elevati. Questo causa un diverso assorbimento di energia. A parità di densità, gli stampati compressi in direzione *ribbon* assorbono meno energia per volume rispetto a quelle compresse in direzione *transverse*: nel caso di un campione con densità relativa $\rho_{RD} = 0,22$, la compressione in direzione trasversale comporta un assorbimento di energia maggiore del 56% rispetto alla compressione *ribbon*. Nonostante ciò, per un efficiente assorbimento energetico è necessario che questo avvenga nella zona della curva lineare o, in questo caso, con un *plateau* piatto, così da avere assorbimenti a carichi più o meno costanti. Per tale motivo l'efficienza energetica per compressioni *transverse* risulta uguale o inferiore rispetto alla direzione *ribbon* ¹⁹.

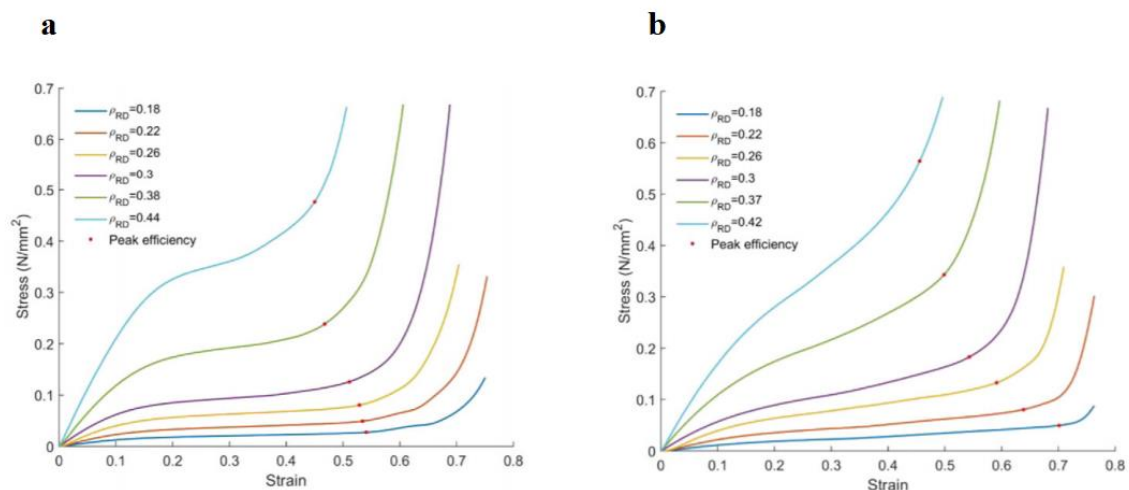


Figura 19 Curve stress-strain di stampati con struttura honeycomb a diverse densità e con carico applicato in direzione *ribbon* (Fig.18 a) e *transverse* (Fig.18 b).

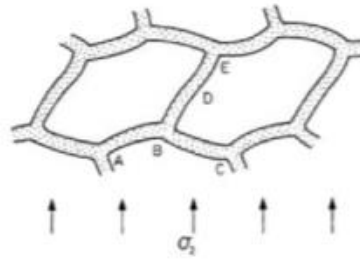


Figura 20 Comportamento instabile delle celle durante la compressione in direzione Ribbon.

Convenzionalmente i materiali che si prestano per queste specifiche applicazioni sono le schiume e, nel caso in cui il processo produttivo preveda la stampa FDM, gli elastomeri termoplastici sono preferibili, come ad esempio, i poliuretani termoplastici. Questi ultimi, di fatti, sono noti per le loro eccellenti proprietà di impatto e resistenza all'abrasione²¹, quindi si prestano bene per tali impieghi.

1.2 Materiali per la produzione di fondelli

1.2.1 Schiume

Le schiume sono materiali caratterizzati da una struttura porosa, che si forma attraverso la nucleazione e crescita di bolle di gas all'interno di una matrice polimerica liquida. Durante la nucleazione delle bolle, il materiale subisce delle variazioni strutturali, in particolare si formano celle, che causano una diminuzione di densità. Man mano che le bolle di gas crescono in volume, le celle subiscono varie distorsioni e la densità del manufatto continua a diminuire, fino alla formazione di un materiale poroso, definito appunto, schiuma. La sostanza che produce la struttura porosa è definita agente espandente. Tali agenti includono gas che si espandono tramite una variazione di pressione, liquidi che sviluppano la struttura a celle quando si trasformano in gas e agenti chimici che si decompongono o reagiscono grazie all'azione del calore o di un catalizzatore per formare gas. Tra gli agenti espandenti più comuni si ha l'azodicarbonamide, che riscaldando libera N_2 , facendo espandere la cella, il 4,4 ossidibenzene-solfonile idrazide (OBSH), che libera anch'esso N_2 , e la miscela bicarbonato-acido citrico, da cui si sviluppa CO_2 (Fig.21 a, 21 b e 21 c).

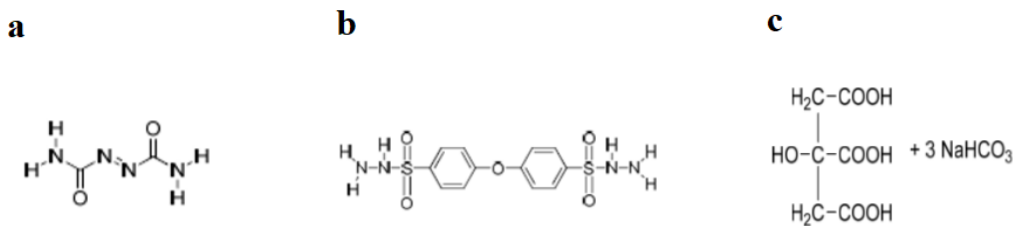


Figura 21 Agenti espandenti: azodicarbonamide (a), OBSH (b) e acido citrico più bicarbonato di sodio (c)

Possono essere prodotte con diverse tecniche, ad esempio le schiume polimeriche tradizionali, come il polistirene espanso, si ottengono, di solito, da polimeri fusi e agenti espandenti ²² e vengono utilizzate in campi come l'imballaggio, l'isolamento e la protezione da impatti. A seconda dell'applicazione, il materiale poroso deve soddisfare requisiti specifici. La caratterizzazione di essi viene, infatti, effettuata in funzione di una serie di misure che comprendono la densità relativa, ovvero la densità della schiuma, in Kg/m³, rispetto alla densità del polimero originale. Può, anche, rappresentare la frazione volumetrica di polimero all'interno della schiuma, quando non sono presenti altre fasi, come fibre di vetro o additivi ignifughi solidi. Ad esempio, quelle a bassa densità presentano, in genere, una frazione in volume di polimero minore del 10%. Viene, poi, misurata anche la dimensione delle celle caratterizzanti la schiuma. Un metodo utilizzato è quello descritto nella norma ASTM D3576, in cui viene conteggiato il numero di celle che intersecano una lunghezza specifica, definita t. In funzione di quest'ultima, si misura il diametro medio delle celle come $d = t/0,616$ ²³. Esiste, di solito, una distribuzione delle dimensioni delle celle. La causa della produzione di celle con diversa dimensione può essere attribuita in parte alla nucleazione di bolle di gas casualmente nello spazio e nel tempo e, in parte, alla formazione di grandi celle che crescono per diffusione del gas da piccole celle, in quanto le bolle piccole contengono gas ad una pressione maggiore rispetto a quelle grandi, quindi, la diffusione si ha sempre da quelle piccole a quelle più grandi.

Anche il rapporto celle aperte/celle chiuse va ad influire sulle proprietà della schiuma, soprattutto su quelle a bassa densità. Un materiale espanso, che comprende solo celle chiuse, sarà caratterizzato da una struttura in cui ogni cella è circondata da facce integre, di conseguenza il passaggio dell'aria è ostacolato. Mentre in una schiuma a celle aperte, le celle sono intercomunicanti tra loro, attraverso pareti forate più o meno ampiamente, quindi l'aria può liberamente passare (Fig.22a e 22b). Questo tipo di schiuma risulta, in genere, più elastica e meno rigida rispetto a quella a celle chiuse. Il rapporto tra di esse, viene determinato tramite l'assorbimento o la permeazione di acqua ed andrà, quindi, ad influire sulle proprietà

meccaniche del materiale finale. Un materiale espanso può avere una quantità uguale di cella chiusa e aperta e verrà automaticamente classificato come cella aperta, presentando, però, un'elasticità inferiore rispetto ad una schiuma a celle completamente aperte.

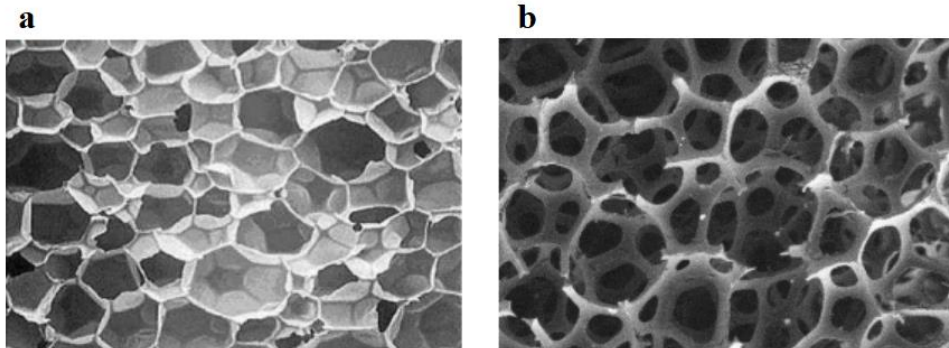


Figura 22 SEM di schiuma a celle chiuse (a) e a celle aperte (b).

Altra importante caratteristica della maggior parte delle schiume è l'anisotropia, soprattutto quelle soggette a processi di estrusione, in quanto le celle subiscono una distorsione laterale, che causa differenze nelle proprietà meccaniche delle diverse direzioni. Invece, se le schiume vengono prodotte in condizioni che permettano un'espansione lungo le tre direzioni, il materiale finale potrebbe risultare isotropo.

Anche la forma delle celle risulta di centrale importanza ed è determinata tramite microscopio. In genere, la struttura viene descritta tramite modelli statistici, perché tali materiali non presentano mai una struttura regolare con pori sferici. I modelli più utilizzati vanno da celle modellate come sfere, a poligoni fino a dodecaedri. Ad esempio, le schiume polimeriche a bassa densità, generalmente, sono considerate celle di dodecaedri pentagonali.

Si possono distinguere tre proprietà fondamentali nelle schiume, che vengono sfruttate nelle diverse applicazioni, ovvero proprietà meccaniche in compressione, assorbimento di energia e proprietà termiche. Tutte le schiume mostrano una curva *stress-strain*, che può essere suddivisa in tre regioni, come già visto: la regione di elasticità lineare, il *plateau* e la densificazione (Fig. 23). All'aumentare della densità della schiuma, il modulo elastico nella prima zona della curva diventa più grande, aumenta, pure, il valore di sollecitazione del *plateau* e si riduce la deformazione alla quale inizia la densificazione. La risposta meccanica della schiuma è dettata, anche, dalla struttura. Di fatti, in una struttura a celle aperte, la fase gassosa può liberamente fuoriuscire, quindi la schiuma riesce a comprimersi molto di più; quando il carico viene rimosso, la schiuma tende a tornare alla sua forma originaria, inglobando facilmente aria. Nelle

schiume a celle chiuse, proprio perché l'aria all'interno ha difficoltà ad uscire, la compressione del gas va ad influire, soprattutto, sul modulo e sul valore di carico nel *plateau*.

Inoltre, la schiuma polimerica deve essere in grado di resistere a carichi multipli e al cambiamento della struttura. Se la schiuma è esposta a carichi troppo elevati, le pareti delle celle possono rompersi, facendo aumentare la quantità di strutture a celle aperte e indebolendo le proprietà meccaniche del materiale.

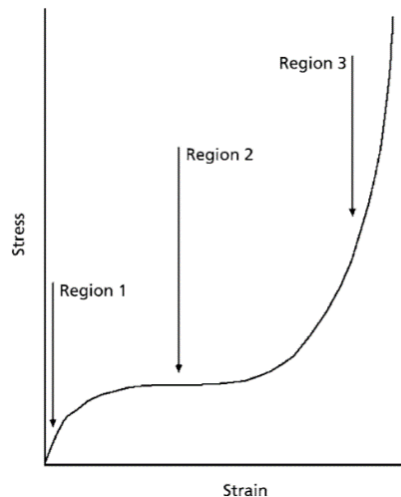


Figura 23 Tipica curva stress-strain delle schiume.

Molte applicazioni delle schiume fanno anche uso della capacità di assorbire energia, che risulta maggiore rispetto ai polimeri solidi da cui sono realizzate. Ad esempio, nelle applicazioni di imballaggio questi materiali hanno la capacità di mantenere la forza massima applicata al di sotto del limite che provoca danni ad un oggetto imballato, assorbendo al tempo stesso l'energia dell'impatto. L'energia viene assorbita nella regione del *plateau* della curva, in cui le celle subiscono una deformazione elastica, cedimento della plastica o frattura fragile. Ad esempio, nel caso di schiume elastomeriche, come il poliuretano flessibile, lo stress nella zona del *plateau* è determinato dalla deformazione elastica delle celle e gran parte dell'energia viene immagazzinata durante la deformazione e rilasciata dopo l'impatto. Una parte dell'energia viene dissipata dagli effetti dell'isteresi, dovuti sia alla deformazione polimerica, che al flusso del gas contenuto nelle schiume. Le schiume fragili, come quelle di polistirene, invece, assorbono energia, ma con scarso recupero e, quindi, sono utili per un impatto singolo. Poi, si hanno anche le schiume di polietilene a celle chiuse, che assorbono energia principalmente per deformazione plastica e presentano un recupero a lungo termine, piuttosto che immediatamente dopo l'impatto, a causa del ripristino della pressione del gas nelle celle. Tali schiume presentano

buone prestazioni a più impatti e, di conseguenza, hanno applicazioni per il packaging progettato per più viaggi ²⁴.

Per quanto riguarda, invece, le proprietà termiche di tali materiali, una delle principali applicazioni delle schiume polimeriche è l'isolamento termico in diversi campi come l'edilizia, il trasporto e in apparecchi elettrodomestici. Nel settore dell'edilizia, in realtà, l'isolante più utilizzato rimane la *mineral wool*, anche se le schiume polimeriche presentano migliori proprietà, si lavorano più facilmente e, nel caso di struttura a celle chiuse, non assorbono acqua. Per tali scopi si sfruttano in genere schiume di polistirene con poliuretano ²⁵. La conduttività termica delle schiume polimeriche è il risultato della somma della conduzione del calore attraverso la fase solida e quella gassosa, contenuta all'interno, e della conducibilità termica dovuta alla convezione del calore tramite le celle e alla radiazione attraverso le pareti delle celle e i vuoti. La conduttività risulta bassa per le schiume polimeriche, perché la quantità di solido presente è molto ristretta ²⁶. La dimensione delle celle risulta avere un impatto maggiore sul trasferimento di calore, rispetto alla sola variazione di densità, perché è la fase gassosa contenuta all'interno delle celle che contribuisce maggiormente alla conduttività termica. In particolare, la conduttività termica di un gas diminuisce all'aumentare del peso molecolare, quindi un gas con massa molecolare più grande è preferibile come agente espandente. Il trasferimento di calore convettivo è significativo solo per schiume che presentano celle di grandi dimensioni, maggiori di 10 mm, quindi per la maggior parte delle schiume commerciali può essere trascurato, perché sono caratterizzate da una struttura con celle di dimensioni comprese tra 0,1 e 2 mm ²⁴. Infine, il trasferimento di calore tramite radiazione, essendo influenzato dalle pareti delle celle, risulta più significativo in schiume che presentano una quantità di celle più bassa, ma di dimensioni più grandi, rispetto a strutture con più celle di dimensione minori. Proprio per tale motivo, la componente radiativa è più dominante in schiume a bassa densità, in quanto presenteranno celle di grandi dimensioni, invece con densità più alte, il numero delle pareti delle celle e il loro spessore è maggiore, quindi la componente radiativa è meno significativa e diventa dominante il trasferimento di calore attraverso la fase solida. Dunque, in funzione del materiale polimerico utilizzato, come ad esempio polistirene, polietilene o poliuretano, e della struttura delle celle, le schiume si prestano bene per varie applicazioni.

1.2.1.1 Schiume poliuretatiche

Il termine poliuretano copre una vasta gamma di materiali prodotti essenzialmente per poliaddizione di diisocianati e composti contenenti almeno due gruppi ossidrilici. Come risultato

di tale reazione, si ottiene principalmente il gruppo uretanico (Fig.24). Questi materiali sono caratterizzati da un'ampia versatilità, in quanto vengono utilizzati per diverse applicazioni e anche per l'economicità delle materie prime, quali diisocianati, polialcoli o poliammine e co-reagenti come acqua, alcoli, tensioattivi e ammine. La presenza di tali composti, porta alla formazione di una struttura avente due fasi, una *hard*, rappresentata dagli isocianati, e una *soft*, che comprende il poliolo.

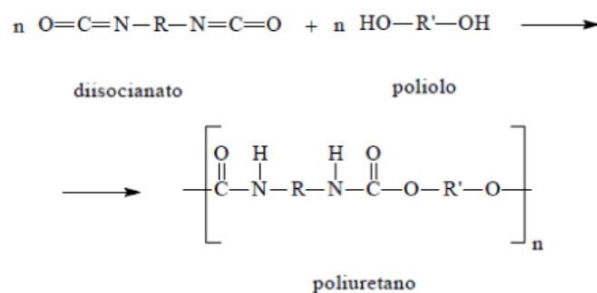


Figura 24 Schema di reazione di poliaddizione tra un diisocianato e un poliolo, per produrre un poliuretano

Le prestazioni di questi materiali dipendono fortemente dalla scelta e dalla struttura molecolare dei polioli, poliammine e co-reagenti, piuttosto che dai diisocianati ²⁷. Questo è principalmente dovuto alla composizione dei poliuretani, che nella loro struttura contengono più del 50% in volume di componenti differenti dall'isocianato. Di fatti, i polioli possono essere presenti dal 30%, per schiume rigide, e fino al 70% in schiume flessibili, proprio perché conferiscono flessibilità al materiale, diversamente dagli isocianati e altri co-reagenti che promuovono durezza e duttilità. I polioli impiegati si possono trovare comunemente a base di polietere o poliestere. I primi forniscono buone *performance* a bassa temperatura, resistenza all'idrolisi e a processi foto-ossidativi, che causano degradazione, ma l'applicazione di questi è limitata a causa della loro infiammabilità. Mentre, i polioli a base di poliestere presentano costi di produzione più alti rispetto a quelli a base di polietere, sono soggetti ad idrolisi, ma offrono prestazioni migliori a temperature elevate ²⁸. I polioli a base di polietere più comuni in campo industriale si ottengono per polimerizzazione di monomeri quali, ad esempio, l'ossido di etilene (EO), 1,2-epossipropano (PO) o 1,2-epossibutano (BO) (Fig.25a, 25b e 25c). La reazione esotermica dell'EO porta alla formazione del polietilene glicole (PEG), tramite generalmente polimerizzazione anionica. Esso viene usato, però, in combinazione con altri epossidi, perché come omopolimero presenta un alto grado di cristallizzazione e alta affinità per l'acqua. Invece, il PO e BO vengono polimerizzati in presenza di un alcol o un'ammina come iniziatore, in catalisi omogenea basica.

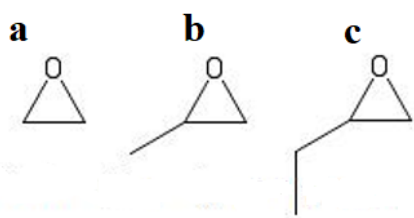


Figura 25 Struttura molecolare dei monomeri: ossido di etilene (a), 1,2-epossipropano (b) e 1,2-epossibutano (c).

Per la produzione di schiume rigide, in genere, vengono, invece, utilizzati i polioli a base di poliesteri, i quali possono essere sia aromatici che alifatici. I poliesteri aromatici vengono utilizzati quando si vuole ottenere un poliuretano con temperatura di transizione vetrosa a temperature più elevate e con permeabilità ai gas più bassa, per tale motivo vengono impiegati per la produzione di isolanti. Mentre, i poliesteri alifatici si preferiscono quando si vuole aumentare la resistenza all'abrasione, ai raggi UV e ridurre la temperatura di transizione vetrosa del materiale. Sono, in genere, impiegati per la produzione di vernici ed elastomeri termoplastici. Entrambi si ottengono per policondensazione di due monomeri: uno che presenta funzionalità acide e uno con gruppi ossidrilici. I poliesteri aromatici si ottengono utilizzando come monomeri, ad esempio, etilen glicole con acido tereftalico o dimetil tereftalato (Fig.26a, 26b e 26c), mentre i poliesteri alifatici più comunemente utilizzati per la produzione di poliuretano sono il polibutilene adipato e il policaprolattone (Fig.27a e 27b).

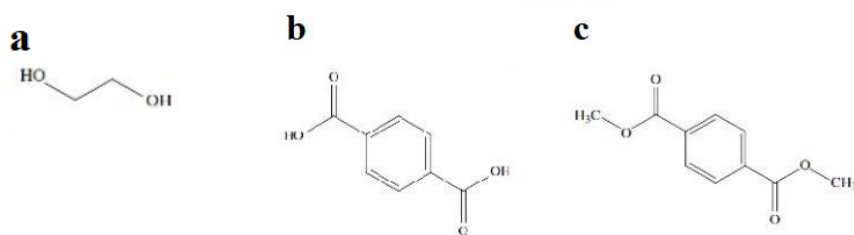


Figura 26 Monomeri per poliesteri aromatici: etilen glicole (a), acido tereftalico (b) e dimetil tereftalato (c).

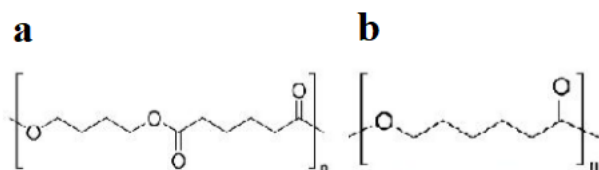


Figura 27 Poliesteri alifatici: polibutilene adipato (a) e policaprolattone (b).

Per quanto, invece, riguarda gli isocianati, per la produzione di poliuretani, i monomeri devono presentare almeno due gruppi isocianato, per ottenere la propagazione della catena durante la polimerizzazione. Quelli più utilizzati industrialmente sono il toluene diisocianato (2,4-TDI e 2,6-TDI) e il metilendifenilisocianato (MDI), rispettivamente mostrati in *Fig. 28 a, b e c*.

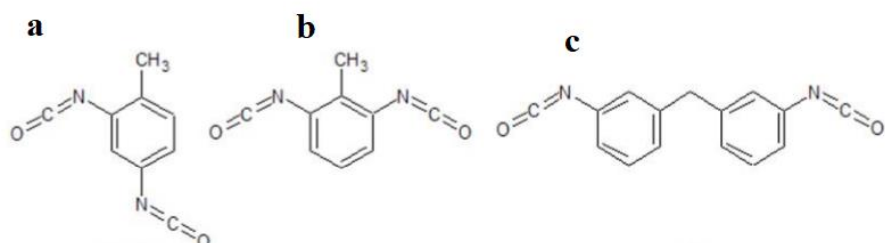


Figura 28 Monomeri isocianati: 2,4-TDI (a), 2,6-TDI (b) e MDI (c).

Tali sostanze, però, non risultano resistenti alla fotodegradazione, di conseguenza nelle applicazioni in cui i materiali possono essere soggetti a questo fenomeno, ad esempio per rivestimenti esterni, si utilizzano isocianati alifatici, come l'esametilene diisocianato (HDI) (*Fig. 29*). Esso è più costoso rispetto ai monomeri aromatici e può essere sfruttato in applicazioni esterne soggette ad agenti atmosferici. Questa particolarità è legata alla capacità degli isocianati di dare *cross linking*, ovvero di formare legami intercatena, creando isocianuri alifatici ²⁹.

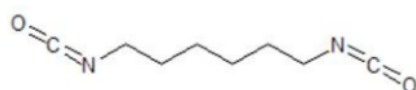


Figura 29 Diisocianato alifatico: HDI.

Gli isocianati e i polioli compongono circa il 95% in peso del poliuretano in commercio. La restante percentuale è in genere rappresentata da composti a basso peso molecolare, chiamati *chain extenders*, ovvero allungatori di catena, che hanno l'obiettivo di separare i monomeri di isocianato adiacenti, favorendo la formazione di legami a ponte di idrogeno e, quindi, aumentando la durezza della fase *hard* rappresentata dagli isocianati. Per le schiume, il più comune *chain extender* utilizzato è l'acqua, che, formando gruppi ureici, dà luogo alla formazione di più legami ad idrogeno rispetto ai gruppi uretanici, così da aumentare la durezza di tale fase. Questa differenza è dovuta al fatto che un singolo legame ureico può formare due legami ad idrogeno, mentre il legame uretanico ne forma solo uno.

Per ottenere la tipica struttura a celle delle schiume, come già evidenziato, è necessaria l'evaporazione di un agente espandente che viene aggiunto in fase liquida alla miscela di reazione, oppure si utilizza un gas con un punto di ebollizione al di sotto della temperatura ambiente. Il gas si solubilizza in uno dei componenti sotto pressione e, poi, viene allontanato quando i componenti vengono depressurizzati. La produzione della schiuma risulta influenzata da altri fattori aggiunti tra cui la presenza di catalizzatori, tensioattivi e ritardanti di fiamma. Tali additivi regolano la velocità di reazione, il tipo di struttura chimica, la morfologia e le proprietà fisiche della schiuma. In funzione dei diversi componenti, si possono ottenere due tipologie differenti di schiume poliuretatiche: le rigide (RPF) e le flessibili (FPF). La principale differenza tra le due tipologie è la struttura delle celle, in quanto quelle rigide presentano prettamente una struttura a celle chiuse, mentre quelle flessibili celle aperte.

L'introduzione delle schiume poliuretatiche rigide risale ai primi anni '50, prima di allora si conoscevano solo schiume flessibili, che però presentavano una scarsa resistenza all'acqua e una più alta conducibilità termica (circa $32 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ a 10°C). Invece, le prime schiume a celle chiuse risultarono impermeabili all'acqua e, usando gas di espansione a bassa conducibilità termica, la conduttività era ridotta a circa $17 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ ²⁴. Proprio per questo motivo, vennero preferite per applicazioni di isolamento termico. Ad oggi, vengono prodotte sotto forma di pannelli solidi o in soluzione per applicazioni che prevedono la deposizione a spruzzo, soprattutto quando devono essere utilizzate nel campo dell'edilizia in pareti verticali. Le schiume in forma di lastre sono, in genere, composte da isocianuri, che forniscono una maggiore rigidità al materiale, mentre nel caso di schiume spray, possono essere caratterizzate da particolari polioli, che velocizzano la formazione del legame uretanico, permettendo una rapida gelazione della struttura, così da evitare colate durante l'applicazione. I polioli aromatici di Mannich sono utilizzati quasi esclusivamente per questo tipo di schiume. Essi hanno la particolarità di essere autocatalitici, avere un'elevata funzionalità e capacità di accelerare la reazione a basse temperature di polimerizzazione, diminuendo i tempi di gelazione²⁷.

Le schiume poliuretatiche flessibili, invece, vennero introdotte da uno studio eseguito verso gli anni '40 in Germania e da cui venne sviluppato un processo su larga scala nell'arco di un decennio. Ad oggi, tale settore continua a crescere ed espandersi in nuovi e vari mercati, ad esempio viene sfruttato per imbottiture e per la produzione di materassi e cuscini. Il processo di produzione delle FPF inizia con la miscelazione delle sostanze in fase liquida, poi si ha la crescita e la formazione della schiuma e, per ultimo, si ha processo di cura. Esistono due principali processi, il *slabstock foam* e il *moulded foam*. Entrambi i processi sono caratterizzati

da tre sistemi: il primo è composto dai serbatoi, le pompe e i tubi che immagazzinano, misurano e pompano le materie prime, quali isocianato, poliolo, acqua, catalizzatori e diversi additivi, come ritardanti di fiamma, agenti espandenti, tensioattivi e coloranti, il secondo è la testa del miscelatore e il terzo toglie la pre-schiuma liquida dalla testa del miscelatore e fornisce lo spazio utile per la crescita e la cura della schiuma. La sostanziale differenza tra i due processi è legata al modo in cui gestiscono la miscela liquida quando fuoriesce dalla testa di miscelazione.

Nel processo di *slabstock*, tale miscela viene posta su un nastro mobile ricoperto di carta, che facilita la successiva rimozione, dove avviene la crescita e l'espansione della schiuma. Si passa, poi, al taglio e alla cura, lasciando riposare la schiuma in locali ventilati, che permettono pure il raffreddamento a fine processo.

Mentre, nel processo di *moulded*, la miscela viene inserita all'interno di stampi collegati ad un carosello. Gli stampi vuoti vengono trasportati sulla testa di miscelazione, riempiti, chiusi e bloccati. La maggior parte delle volte lo stampo viene riscaldato per accelerare la cura, in modo che possa essere aperto prima e pronto per l'uso successivo. Tale tecnica viene, in genere, impiegata quando si vuole una forma particolare della schiuma, come ad esempio per imbottiture di componenti automobilistici.

Per modificare le proprietà delle schiume, si possono, quindi, variare le concentrazioni, la natura dei reagenti e la presenza o meno dei vari additivi, come i tensioattivi, che, risultano essenziali per l'ottenimento della struttura a celle. Di fatti, se fossero assenti nella miscela, durante l'espansione della schiuma, le celle potrebbero collassare tra loro ³⁰.

1.2.2 Elastomeri termoplastici

Gli elastomeri termoplastici (TPE) rappresentano una particolare classe di polimeri che viene lavorata come i classici materiali termoplastici, ma presentano un comportamento elastico simile alle gomme vulcanizzate. La maggior parte dei TPE sono sistemi eterofasici, fanno eccezione solo l'*Alcryn*, una gomma monofase, e materiali basati su ionomeri ³¹. In genere, sono caratterizzati da due fasi, una *hard* e solida a temperatura ambiente e una *soft*, rappresentata da un elastomero, quindi allo stato gommoso a temperatura ambiente. La fase *hard* conferisce a questi materiali rigidità e i cross-link fisici, ovvero legami fisici non permanenti tra le varie catene macromolecolari. Senza di essa, infatti, la fase *soft* sarebbe libera di fluire sotto stress e il polimero sarebbe inutilizzabile. D'altra parte, la fase *soft* fornisce flessibilità ed elasticità al sistema. Le due fasi distinte mantengono caratteristiche indipendenti, tra cui la temperatura di transizione vetrosa o temperatura di fusione. Tali temperature

determinano i punti in cui il particolare elastomero attraversa le transizioni delle sue proprietà fisiche. Di fatti, a temperature al di sotto della T_g della fase *soft*, entrambe le fasi sono allo stato vetroso, quindi il materiale risulta rigido e fragile. Sopra la T_g della fase *soft*, il materiale si ammorbidisce e risulta elastico, simile ad una gomma vulcanizzata convenzionale. A temperatura elevate, la fase *soft* si ammorbidisce e la fase *hard* si ammorbidisce o fonde, formando, un fluido viscoso. La conseguenza di ciò è che questi materiali possono essere utilizzati in un intervallo di temperature comprese tra la T_g della fase *soft* (temperatura di servizio inferiore) e la temperatura di transizione vetrosa o la temperatura di fusione della fase *hard* (temperatura di servizio superiore).

Una parte sostanziale di elastomeri termoplastici è rappresentata da copolimeri a blocchi, che possono essere lineari, quando due o più catene sono collegate in sequenza, o a stella, quando più di due blocchi lineari sono fissati in un punto di diramazione comune (Fig. 30).

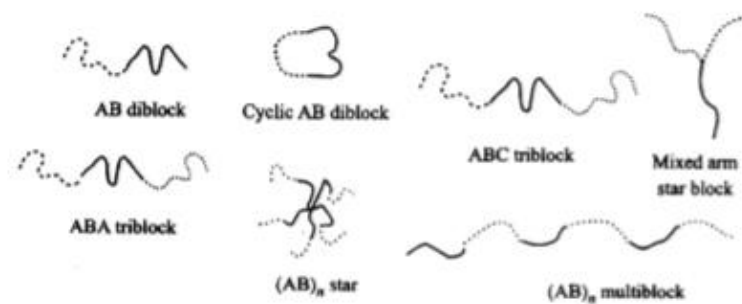


Figura 30 Architettura di copolimeri a blocchi.

Per ottenere questi copolimeri a blocchi, possono essere utilizzate varie tecniche di polimerizzazione, tra cui la polimerizzazione anionica. Essa richiede reagenti con elevata purezza e l'uso di procedure ad alto vuoto, per evitare reazioni di terminazione indesiderate, legate alla presenza di impurezze. Industrialmente viene sfruttata per la preparazione di elastomeri termoplastici tipo SBS. Quest'ultimo è un copolimero a blocchi di polistirene e polibutadiene, in cui il polistirene rappresenta la fase *hard*, quindi a temperatura ambiente è il segmento rigido, mentre il polibutadiene è la fase *soft*, ovvero la fase elastomerica. La fase *hard*, che è presente come una parte minore del volume totale, consiste in regioni sferiche separate, definite domini (Fig.31). Questi sono attaccati alle estremità delle catene elastomeriche di polibutadiene, formando punti di giunzione multifunzionali simili ai *cross-link* in un elastomero vulcanizzato convenzionale. La differenza con quest'ultimo è data dalla natura dei legami, in quanto nelle gomme si hanno *cross-link* chimici, mentre negli elastomeri termoplastici i *cross-link* hanno natura fisica, di conseguenza sono notevolmente meno stabili.

Per ottenere il copolimero a blocchi, come iniziatore viene in genere utilizzato un organo-litio, come il sec-butil-litio, come solvente viene scelto cicloesano o toluene, ovvero un idrocarburo inerte, e l'acqua, l'ossigeno o altre impurità devono essere completamente eliminate per prevenire reazioni secondarie indesiderate. In questo modo si ha un buon controllo del peso molecolare, differentemente da altri copolimeri a blocchi o ad innesto che presentano ampie distribuzioni di peso molecolare e un'ampia distribuzione del numero di segmenti ³². Un'altra tecnica utilizzata per la produzione del SBS è la polimerizzazione cationica vivente. Le principali differenze rispetto all'anionica sono il sistema, e quindi il meccanismo di polimerizzazione, e che come fase soft può essere utilizzato solo il poliisobutilene. Gli iniziatori utilizzati hanno generalmente due o più funzionalità, che possono essere cloruri, gruppi ossidrilici o metossi. La polimerizzazione viene condotta a temperature basse, circa -80 °C, in un solvente moderatamente polare e utilizzando co-iniziatori come TiCl₄ o BCl₃ ³².

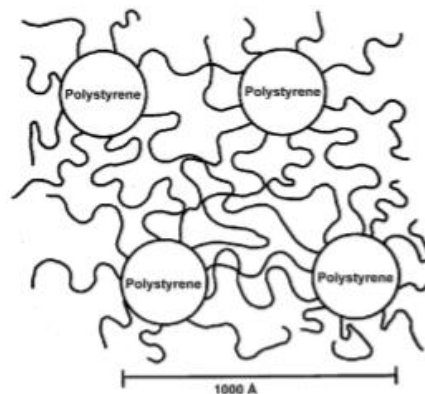


Figura 31 Copolimero a blocchi SBS.

Un'altra tecnica sviluppata di recente è la polimerizzazione radicalica vivente o controllata (CLRP) che può essere utilizzata per la produzione degli elastomeri termoplastici. Il principio di tale tecnica è quello di limitare le reazioni di terminazione, attraverso un equilibrio dinamico tra una piccola frazione di radicali liberi in crescita e una grande maggioranza di radicali che si trovano in uno stato dormiente.

Per la sintesi di numerosi TPE a base di poliolefina a blocchi, si utilizza, anche, la polimerizzazione con catalizzatori di Ziegler-Natta, mentre per i poliuretani termoplastici viene sfruttata la poliaddizione, usando diisocianato, diolo a catena lunga e un estensore di catena.

Si può, dunque, dedurre che gli elastomeri termoplastici si possono ottenere con diverse tecniche e, soprattutto, possono essere di vario tipo. Tra le classi principali si hanno i TPE-S o SBC, caratterizzati da blocchi di polistirene come fase *hard*, come ad esempio SBS e SIS

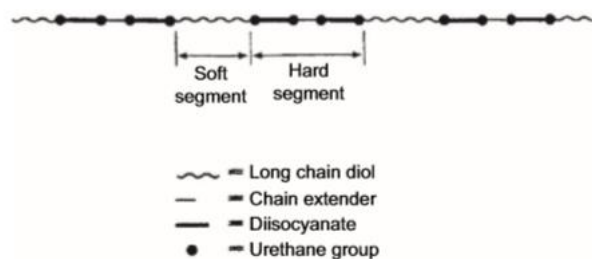
(stirene-isoprene-stirene). Essi presentano una temperatura di esercizio tra i 50-90 °C, sono facilmente colorabili e riciclabili e sono sensibili all'azione dei raggi UV, a causa della presenza dei doppi legami della fase *soft*. Vi sono anche i TPO o TPE-O, ovvero gomme termoplastiche a base olefinica. Sono composti da polipropilene come fase *hard* e da copolimeri random etilene-propilene (EPM) o etilene-propilene-diene (EPDM) come fase *soft*. Le due fasi sono libere di muoversi fra loro allo stato fuso, perché si ha solo una reticolazione fisica e non chimica. Presentano ottima flessibilità a freddo e poca resistenza ad alte temperature. Si possono trovare anche i TPV o TPE-V, che rappresentano delle gomme termoplastiche vulcanizzate, caratterizzate da una fase plastica continua di polipropilene e micro-domini di gomma vulcanizzata. Come gomma si utilizzano polimeri come l'EPDM o la gomma nitrile (NBR). La reticolazione, effettuata tramite zolfo o perossido, porta alla formazione di un materiale con buone proprietà meccaniche, ottimo ritorno elastico in un ampio intervallo di temperature. Hanno una grande importanza anche i TPU o TPE-U, che, in funzione del macroglicole, possono essere a base di poliestere o di polietere. I primi presentano ottime proprietà meccaniche e limitata resistenza all'idrolisi, mentre i secondi hanno proprietà meccaniche inferiori, ma migliore resistenza all'idrolisi. Altre tipologie di elastomeri termoplastici comprendono quelli a base di poliestere, definiti TPE-E o COPE, in cui si utilizza polibutilene tereftalato (PBT) come poliestere relativamente corto che si lega a catene lunghe di polietere. Essi presentano una buona resistenza fino a 150 °C ed eccellente resistenza alla fatica e all'abrasione. Infine, vi sono i TPE-A o COPA, a base di poliammidi, in cui il polietere funge da fase *soft* e una poliammide come blocco *hard*. Sono materiali più resistenti, perché caratterizzati da interazioni più forti, permettendo l'utilizzo di essi a temperature leggermente superiori (la temperatura di fusione dei segmenti poliammidici varia da 120 °C a 210 °C).

Tutti questi elastomeri termoplastici, come già preannunciato, hanno proprietà meccaniche simili alle gomme vulcanizzate, quindi presentano buona elasticità e resistenza alla fatica, morbidezza e flessibilità, ma, rispetto alle gomme, che risultano stabili termicamente, la resistenza è limitata ad alte temperature. La scelta di elastomeri termoplastici piuttosto che gomme vulcanizzate porta a numerosi vantaggi, come tempi di processo più brevi, costi di trasformazione più bassi e possibilità di riciclo, differentemente dalle gomme, che risultano prodotti non riciclabili, in quanto il processo di vulcanizzazione che subiscono non è reversibile.

1.2.2.1 Chimica dei poliuretani termoplastici

La scoperta dei poliuretani è attribuibile al gruppo guidato da Otto Bayer, al quale fu rilasciato il primo brevetto nel 1937. I primi elastomeri poliuretanicici presentavano proprietà scarse, in

quanto erano principalmente caratterizzati da tre componenti: un diolo a base di polietere o poliestere ad alto peso molecolare, un *chain extender* (acqua o diolo a basso peso molecolare) e un diisocianato voluminoso, come il naftalene-1,5-diisocianato (NDI). Non risultarono veri e propri elastomeri termoplastici, a causa della loro temperatura di fusione più alta della temperatura di decomposizione dei legami uretanici³³. Un importante passo avanti fu raggiunto quando il NDI fu sostituito dal difenilmetano-4,4-diisocianato. Quindi le prime registrazioni di TPU reali risalgono al 1958³⁴. Oggi è noto che le proprietà elastomeriche dei poliuretani termoplastici sono il risultato della loro struttura multiblocco di sistemi con fasi separate. Il segmento *hard* del TPU è in genere formato dall'aggiunta dell'estensore di catena, come il glicole etilenico o 1,4-butandiolo, all'isocianato, che nella maggior parte dei casi è MDI. Mentre il segmento *soft* è costituito da catene di polietere o poliestere flessibili, che uniscono due segmenti *hard* (Fig. 32). Le due fasi sono a temperatura ambiente incompatibili tra loro e, quindi, il materiale finale si presenta come un sistema con separazione di micro-fasi. Un fattore che può determinare tale separazione è la cristallinità del segmento *hard*, come anche le diverse temperature di transizione vetrosa o di fusione.



flessibile, vengono aggiunti plastificanti anche fino al 30% in peso ³⁵. Si fa uso anche di catalizzatori, in quanto gli isocianati reagiscono lentamente con i dioli, a causa dell'incompatibilità tra la fase *hard*, di solito apolare e densa, e la fase *soft*, più polare e meno densa. Generalmente quando le due soluzioni vengono messe a contatto si ha la formazione dell'uretano e dell'urea, che creano una barriera tra le due soluzioni, andando ulteriormente a rallentare la reazione. Per tale motivo si necessita della presenza di catalizzatori. Tra i più comuni per la sintesi dei TPU si ha il dibutilstagno dilaurato (T-12) e la trietilammina (Fig.33 a e 33 b). Questi vanno ad influenzare la viscosità del sistema di reazione. In particolare, si è dimostrato che un campione catalizzato con T-12 presenta una viscosità e una resistenza a trazione superiore rispetto allo stesso campione catalizzato con la trietilammina ³⁶.

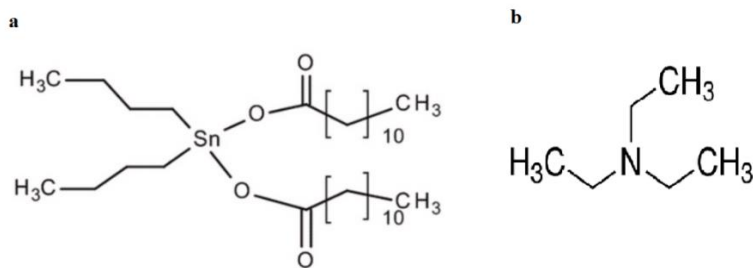


Figura 33 Catalizzatori comuni per la sintesi di TPU: T-12 (a) e trietilammina (b).

Per ottenere l'elastomero termoplastico esistono due tecniche. Nella prima, definita *one-shot*, tutti i reagenti vengono miscelati insieme e riscaldati ad una temperatura di circa 80°C. Mentre nella seconda, definita *prepolymer*, l'isocianato viene prima fatto reagire con il poliolo, producendo un prepolimero, e poi si inserisce il *chain extender*. Invece, per la produzione industriale si sfrutta il *belt process* e il *reaction extruder process*. Nel primo, i reagenti vengono miscelati insieme e depositati sulla superficie di un nastro, sulla quale solidifica e forma una lastra, che poi viene tagliata in granuli. Questi ultimi possono essere utilizzati come tali, oppure estrusi per formare pellet. Nel secondo processo, invece, la reazione viene completata alla fine dell'estrusore e si ottiene il prodotto in pellet.

La separazione delle due fasi di cui è composto il TPU risulta influenzato da vari fattori, tra cui la temperatura alla quale si lavora e lo sforzo di taglio a cui è sottoposto durante il processo. Di fatti, nel processo di estrusione il poliuretano è soggetto ad uno sforzo di taglio per tutto il tempo. La conseguenza di ciò è che i TPU prodotti per estrusione presentano una dimensione dei domini più piccola, quindi una separazione di fase meno pronunciata rispetto al *belt process*. Sapendo che la separazione di fase è uno dei fattori principali che determina le proprietà

meccaniche dei prodotti finali, partendo dalla stessa miscela di reazione, si possono ottenere prodotti che presentano proprietà differenti.

Un altro fattore è la morfologia del polimero. Si è visto che un elevato grado di separazione si ottiene quando uno dei componenti della miscela può cristallizzare. Nel caso di TPU ottenuti tra polioli lineari e MDI, i segmenti *hard* dovrebbero risultare cristallini, però in condizioni normali, la cristallizzazione viene inibita, di conseguenza si ottengono segmenti paracristallini³⁷, ovvero che presentano un ordine a corto e medio raggio nel loro reticolo e non a lungo raggio come i materiali cristallini. Per trasformare questa struttura in cristallina, bisogna effettuare un trattamento termico di dodici ore a 190 °C³⁸, così da promuovere una separazione più netta delle fasi.

Anche la scelta dei componenti è rilevante per le caratteristiche del prodotto finale. Nel caso del poliolo, un elemento importante è la sua lunghezza e struttura chimica, in particolare tanto più grande è il suo peso molecolare, tanto maggiore sarà la separazione. Ad esempio, si preferisce utilizzare il poli(tetrametilene etere)glicole (PTMEG), ottenuto dalla polimerizzazione del tetraidrofurano (THF), piuttosto che il PPO, perché quest'ultimo presenta un gruppo metile nella catena laterale, che aumenta l'impedimento sterico e, quindi, il grado di separazione³⁹. Per quanto riguarda il segmento *hard*, oltre il MDI, possono anche essere utilizzati il toluene diisocianato (TDI) e l'isoforone diisocianato (IPDI). Le proprietà del TPU finale saranno influenzate dal tipo di reagente scelto anche in questo caso. Si è visto, infatti, che utilizzando l'IPDI, si ottiene un materiale con resistenza a trazione e durezza relativamente elevate e allungamento a rottura basso, mentre con il TDI, il campione possiede un valore più alto per l'allungamento a rottura e bassa resistenza a trazione e, infine, con il MDI il materiale prodotto presenta proprietà intermedie. Oltre a ciò, grazie alla loro struttura eterofasica, i TPU hanno buone proprietà di *damping*, differentemente dai materiali totalmente miscibili o immiscibili. In particolare, il campione sintetizzato con il TDI presenta proprietà di smorzamento migliori rispetto agli altri. Questo è dovuto principalmente al fatto che il MDI e il IPDI presentano più anelli benzenici, che causano maggior ingombro sterico e, quindi, maggiore rigidità³⁶ (Fig.34).

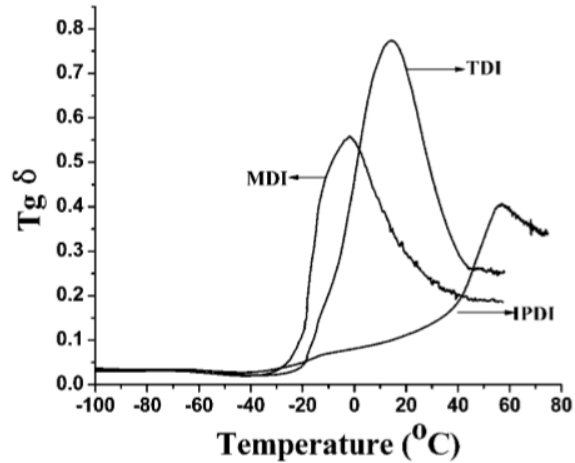


Figura 34 Fattori di smorzamento di TPU sintetizzati con vari tipi di diisocianati.

Anche il rapporto tra i vari componenti ne determina le proprietà. Generalmente i rapporti molari di poliolo: *chain extender*: diisocianato variano da 1:0,5:1,5 per ottenere un indice di durezza Shore A di circa 60, fino a 1: 20:21 per TPU più duri, con Shore A superiore a 70, senza l'uso di plastificanti o rinforzanti. Quindi è possibile modulare le proprietà meccaniche desiderate attraverso l'ottimizzazione della formulazione o con l'aggiunta di agenti rinforzanti o plastificanti.

1.2.2.2 Caratterizzazione dei poliuretani

In ambito industriale vengono eseguiti diversi test di controllo per valutare le prestazioni del prodotto finale e la qualità delle materie prime o del processo produttivo impiegato, perché molto spesso proprietà scadenti possono derivare da una scarsa miscelazione dei reagenti o da una discrepanza nella stechiometria di essi. Di fatti, per ottenere risultati ottimali il rapporto tra i gruppi isocianati e la somma dei gruppi che reagiscono con essi deve essere vicino a 1,0. Se fosse inferiore a 0,96, si otterrebbero polimeri con peso molecolare eccessivamente basso e se fosse superiore a 1,1 si verificherebbero *cross-link* o altre reazioni indesiderate, che producono prodotti difficili da lavorare con le normali tecniche di lavorazione dei termoplastici. Un peso molecolare medio (M_n) di 40000 risulta sufficiente per lo sviluppo di proprietà soddisfacenti e ciò può essere ottenuto quando il rapporto tra i reagenti è almeno di 0,98³¹. Per tale motivo si eseguono test sulle materie prime attraverso metodi ASTM per valutare il numero di gruppi ossidrilici ed il contenuto di isocianati per unità di massa, così da poter effettuare calcoli stechiometrici corretti per l'alimentazione. Una volta ottenuto il prodotto finale, si passa alla caratterizzazione di esso, per studiarne la struttura e le proprietà meccaniche e termiche. Per osservare la morfologia della struttura, generalmente, vengono effettuate analisi al microscopio ottico, analisi tramite AFM, analisi infrarossa e ai raggi X per determinare la struttura chimica

e la microstruttura. Mentre per le proprietà meccaniche e termiche, le analisi vengono effettuate in funzione dell'applicazione finale del prodotto. In particolare, può essere studiato il comportamento sotto trazione utilizzando un dinamometro e ottenendo la caratteristica curva *stress-strain*. I poliuretani termoplastici mostrano una notevole resistenza a trazione, che varia da 25 MPa a 75 MPa (Fig.35), in funzione della struttura chimica dei componenti, ed un modesto allungamento a rottura. Come già detto, la curva di *stress-strain* sarà influenzata dal rapporto tra fase *soft* e fase *hard*, dalla lunghezza del segmento elastomerico, dalla cristallinità del segmento *hard* e dalla sua suscettibilità al riorientamento e all'allineamento delle catene polimeriche.

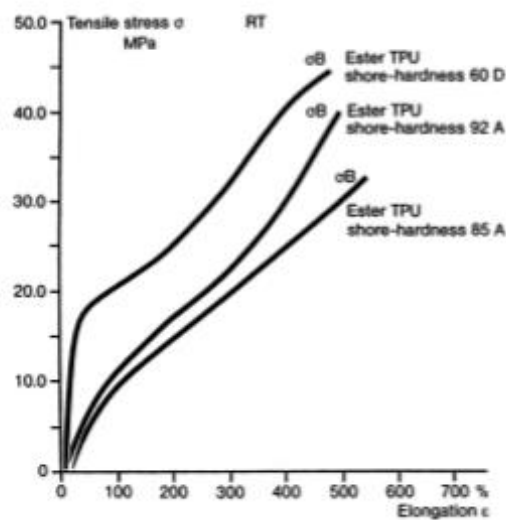


Figura 35 Curve stress-strain di tre TPU con valori diversi di durezza.

Interessante è, anche, l'analisi a compressione in cui si va a studiare il comportamento che assume il materiale nel recupero elastico sotto un determinato sforzo applicato o una determinata deformazione a vari tempi e diverse temperature. In genere, si usa il metodo ASTM D395, Metodo B che consiste nell'applicazione di un carico per ventidue ore a una deformazione costante del 25%. I valori tipici di ritorno elastico per TPU misurati a temperatura ambiente variano dal 10% al 50% in funzione del tipo di polimero e del tipo di lavorazione alla quale è sottoposto. Inoltre è utile determinare l'isteresi, proprietà peculiare dei materiali elastomerici, conducendo più cicli di carico e scarico in compressione.

Viene, anche, misurata la durezza di questi materiali, ovvero la capacità di resistere a deformazioni per compressione, all'abrasione e all'indentazione (creazione di un'impronta in superficie). Per i TPU sono comunemente utilizzati i test di Shore A e Shore D (ASTM D2240 o ISO 868). I materiali più morbidi sono generalmente misurati con lo Shore A, perché presenta

la punta del penetratore troncoconica, e quelli più duri con lo Shore D, che ha una punta conica a 35°. Per la loro struttura a separazione di fase, è possibile trovare prodotti con valori di durezza compresi tra Shore 70 A e Shore 80D, andando a variare il rapporto tra segmenti *hard* e *soft*.

Una proprietà nota dei TPU è l'effetto smorzante, la quale può essere osservata attraverso prove dinamico meccaniche al variare della temperatura. Generalmente il valore di $\tan\delta$, ovvero il fattore di smorzamento, a temperatura ambiente risulta più alto per TPU più morbidi, rispetto ai TPU più rigidi, come mostrato in Fig.36. Anche la larghezza del picco e la sua posizione risultano variare, in funzione della temperatura di transizione vetrosa della fase *soft* e del rapporto tra le due fasi.

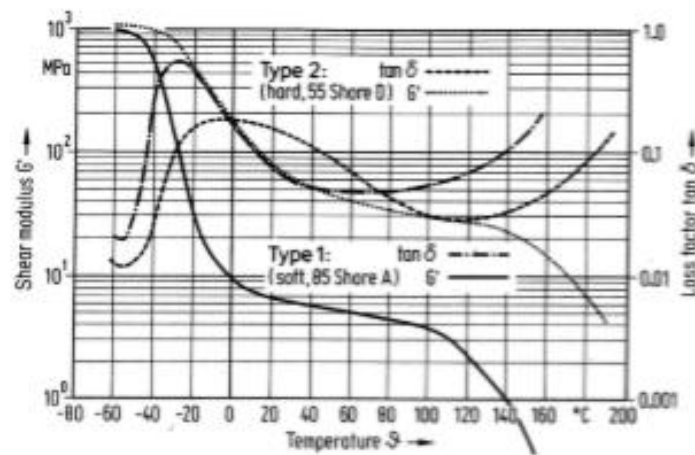


Figura 36 Loss factor ($\tan\delta$) e Shear modulus (G') in funzione della temperatura per TPU con valori di durezza differenti.

1.3 Materiali innovativi per la stampa 3D

Per la *Fused Deposition Modeling* sono disponibili diversi materiali tra cui polimeri come ABS, PLA, elastomeri termoplastici a base di poliestere, policarbonati e tanti altri. La maggior parte di questi, però, non possiede le proprietà meccaniche e termiche necessarie per applicazioni funzionali, limitando, così, l'utilizzo dei manufatti prodotti tramite FDM. Per superare questo limite ed espandere il campo di applicazione, si stanno sviluppando nuovi materiali caratterizzati da resistenza meccanica superiore. Oltre ai materiali intrinsecamente più resistenti, come i materiali metallici e ceramici, ad oggi gli studi sono concentrati sui materiali polimerici rinforzati. Ad esempio, si è visto che i compositi polimerici con nanofibre rappresentano una classe di materiali che potrebbero migliorare significativamente la FDM, come altre tecniche di Additive Manufacturing, grazie alle loro proprietà multifunzionali uniche⁴⁰. L'aggiunta di fibre porta ad un aumento di rigidità del materiale, riduce il rigonfiamento sulla testa dell'estrusore, dovuta alle proprietà viscoelastiche del fuso polimerico e aumenta

l'anisotropia dello stampato. Inoltre, è stato visto che i materiali fibro-rinforzati mostrano un aumento di T_g , ma soprattutto che la problematica di *warping*, ovvero la deformazione del manufatto durante il processo di stampa, è meno frequente rispetto ai rispettivi materiali privi di rinforzo. Le nanofibre di carbonio, in particolare le *vapor-grown carbon fibers* (VGCFs), caratterizzate da nanotubi di carbonio a parete singola, mostrano un'elevata resistenza e rigidità, che le rendono ottime come rinforzo di matrici polimeriche. Lozano et al. hanno dimostrato un aumento del 100% delle proprietà dinamico-meccaniche con l'aggiunta del solo 2% in peso di VGCF in una matrice di polipropilene ⁴¹. Anche le fibre di vetro corte possono essere utilizzate per aumentare la resistenza degli stampati. Il miglioramento di queste proprietà, però, porta ad un peggioramento nella flessibilità e, quindi, nella lavorabilità del composito. Questo problema può essere risolto aggiungendo piccole quantità di una sostanza che funge da plastificante e un agente accoppiante, che permetta una buona compatibilità tra matrice polimerica e rinforzo ⁴². Possono, anche, essere utilizzate polveri ceramiche, come ossidi metallici, che rendono, nella maggior parte dei casi, il materiale più fragile. Sono stati condotti studi, pure, sull'additivazione di particelle metalliche per migliorare la conduttività termica e le proprietà di radioprotezione. Per le proprietà meccaniche, però, i compositi polimero-metallo hanno riportato prestazioni ridotte, a causa della difficoltà nel raggiungere una distribuzione uniforme delle particelle e nell'adesione tra metallo e matrice polimerica ⁴³. Una scarsa adesione, di fatti, porta alla formazione di vuoti all'interfaccia tra particella metallica e polimero, riducendo le proprietà meccaniche dello stampato. Un'altra opzione per migliorare le proprietà meccaniche di materiali polimerici è l'aggiunta di nanoparticelle di grafene. La presenza di esse favorisce, anche, una riduzione del coefficiente di dilatazione termica degli stampati e migliora la loro stabilità se sottoposti a carichi di lunga durata ⁴⁴. I filamenti polimerici rinforzati, generalmente, vengono preparati con i classici processi di produzione dei materiali termoplastici. Nel caso in cui il rinforzo sia composto da particelle metalliche o grafene, la matrice polimerica viene solubilizzata in un solvente, viene aggiunto il rinforzo, ed, in seguito alla totale evaporazione del solvente, il composito in forma di pellet viene estruso per formare il filamento, che poi verrà utilizzato nel processo di FDM. Invece, per i nanotubi di carbonio a parete singola, viene utilizzato un miscelatore, uno stampo a compressione e un estrusore. Nella prima unità il termoplastico viene miscelato con il rinforzo, ottenendo una distribuzione quanto più omogenea possibile di fibre nella matrice polimerica. Il materiale viene poi stampato con una pressa riscaldata in fogli, che vengono, poi, granulati in modo da poterli, tramite un estrusore monovite. Da quest'ultima unità, il filamento viene avvolto in bobine e utilizzato nella stampante 3D ⁴⁰.

1.3.1 Tipologie di rinforzo per materiali polimerici

I materiali compositi sono caratterizzati in genere da una matrice polimerica, da un rinforzo, da agenti accoppianti e da riempitivi (*fillers*). Un rinforzante per essere utilizzato come tale deve possedere una maggiore rigidità rispetto alla matrice polimerica, dimensioni, forma e caratteristiche superficiali tali da fornire un accoppiamento ottimale con la matrice. Perciò la scelta della forma e dimensione del rinforzante risulta fondamentale per le proprietà finali del composito. Questo è legato al fatto che sottoponendo il materiale ad una sollecitazione meccanica, l'agente rinforzante, essendo più rigido, si deforma meno e causa pure una minore deformazione della matrice nelle sue vicinanze (*Fig.37 a e 37 b*). In questo contesto, l'interfaccia rinforzo-matrice gioca un ruolo chiave per permettere il trasferimento del carico applicato dalla matrice al rinforzo e quindi ottenere un rinforzo efficace. È quindi di primaria importanza che vi sia una buona interazione tra la matrice e il rinforzo e che il rinforzo fornisca un'area superficiale più elevata possibile. Le tipologie di rinforzo fibroso e lamellare sono quelle che offrono un rapporto superficie/volume superiore.

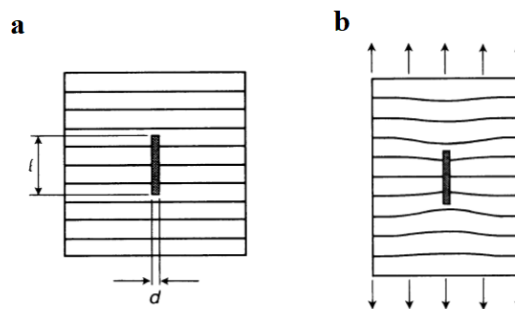


Figura 37 Matrice polimerica con particella rinforzante cilindrica (a) sottoposta a uno stress lungo la direzione del rinforzo (b).

Come accennato precedentemente, un altro parametro importante per l'efficienza del rinforzo è l'adesione tra il rinforzante e la matrice polimerica. Di fatti, se lo sforzo di taglio all'interfaccia rinforzo-matrice supera la forza di coesione, si ha uno slittamento del rinforzo sulla matrice. Ciò significa che lo *stress* non viene più trasferito in maniera efficiente al rinforzo. Per tale motivo i rinforzanti, molto spesso, vengono trattati superficialmente, tramite funzionalizzazioni con gruppi, definiti agenti accoppianti, in grado di formare legami covalenti con la matrice, così da migliorarne l'adesione e diminuire la percentuale di vuoti. Un esempio dei processi chimici effettuati a tale scopo è la silanizzazione, che prevede la funzionalizzazione delle fibre di vetro, utilizzate come rinforzanti, con silani organo-funzionali. Essi riducono la natura idrofila delle fibre, migliorandone la compatibilità con la matrice polimerica.

La matrice polimerica ha il compito, quindi, di distanziare le particelle rinforzanti, trasferire il carico su di esse e proteggerle da agenti chimici e atmosferici. Possono essere utilizzate sia matrici termoplastiche che termoindurenti. Le prime presentano alta resistenza a frattura e impatto, brevi tempi di lavorazione e facile riparazione per saldatura o con solventi. Hanno costi di produzione più bassi, grazie alla loro maggiore flessibilità nel processo di formatura e possono essere riciclate. Però presentano una viscosità elevata allo stato fuso e bassa stabilità termica, differentemente dalle matrici termoindurenti. Nel caso di processi FDM, come già detto, vengono utilizzati polimeri termoplastici, come PLA, PEEK, poliesteri termoplastici e policarbonati.

Inoltre, i materiali compositi possono essere classificati in funzione del tipo di rinforzante, in compositi particellari o a fibre discontinue (corte), compositi laminari e compositi fibrorinforzati (a fibre continue lunghe). In genere, i primi generano nel materiale finale proprietà isotrope, mentre le altre due tipologie di rinforzo donano al manufatto finale proprietà anisotrope.

Nei compositi particellari vengono aggiunte particelle alla matrice polimerica, portando alla formazione di un rinforzo definito 3D (*Fig.38*). A seconda dello scopo per cui vengono inserite, possono essere definite riempitivi (cariche o *filler*) o rinforzanti. I riempitivi solitamente vengono aggiunti sottoforma di polvere in quantità elevate (fino anche all'80 % in volume), presentano un costo basso e aumentano la stabilità dimensionale. Mentre i rinforzanti migliorano le proprietà meccaniche e termiche del composito. Una delle cariche più comunemente usata è il carbonato di calcio (CaCO_3). Presenta vari vantaggi tra cui il basso costo, l'assenza di tossicità e non interferisce con i coloranti, grazie al suo colore bianco. Solitamente viene aggiunto alla matrice polimerica sottoforma di granuli di dimensioni comprese tra 3 e 15 μm . Oltre a queste, vengono utilizzate anche microsferi di vetro o carbon black. Le prime possono trovarsi come sfere cave o piene, impartiscono al manufatto maggiore leggerezza e resistenza a compressione, nel caso di microsferi cave, e all'abrasione per sfere piene. Il carbon black, invece, è caratterizzato da una miscela di policiclici aromatici condensati, ottenuti per combustione di idrocarburi a circa 800-900 °C, in difetto di ossigeno. Tale processo provoca la formazione di particelle caratterizzate da pori, che permettono una maggiore adesione della matrice e la formazione di legami chimici tra il polimero e i gruppi funzionali presenti nella superficie della particella. Questa caratteristica porta a miglioramenti delle proprietà meccaniche, come rigidità e resistenza, e proprietà termiche, come la T_g del

materiale. Inoltre, un rinforzo costituito da carbon black conferisce al manufatto finale una buona resistenza all'abrasione ed alla fotodegradazione.

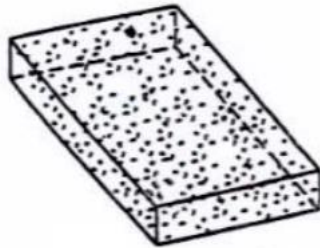


Figura 38 Matrice polimerica con rinforzo particellare.

Invece, il rinforzo lamellare, definito 2D, può essere effettuato con prodotti di origine minerale come talco, mica e argilla, caratterizzati da una struttura cristallina laminare, con strati di silice contenenti ossido di magnesio, di alluminio e di potassio. Quando il rinforzo lamellare viene processato con materiali polimerici, le macromolecole allo stato fuso sono in grado di inserirsi tra i vari piani lamellari, poiché gli strati di silice sono tra loro legati da forze deboli, distanziandoli. In questo modo si ottiene un rinforzo efficace grazie all'elevata area interfacciale delle lamelle *esfoliate*. Le catene macromolecolari intercalate all'interno delle lamelle presenteranno una mobilità rotazionale e traslazionale ridotta, il che comporta un aumento della rigidità del sistema e, quindi, della temperatura di transizione vetrosa. L'incremento di tale temperatura permette l'utilizzo di questi materiali a temperature superiori rispetto al polimero originario, estendendone il campo di utilizzo. Un esempio di tale rinforzo è la montmorillonite (MMT), una delle argille più utilizzate, caratterizzata da strati di alluminio ottaedrico compresi tra due strati di silicio tetraedrico. Con essa possono essere preparati compositi intercalati ed esfoliati. Nei primi le macromolecole si trovano tra monostrati di argilla, mentre nei secondi gli strati sono completamente separati e dispersi nella matrice polimerica (*Fig.39 a e 39 b*). La MMT viene, ad esempio, sfruttata come rinforzante del nylon 6 dalla Toyota. In particolare il gruppo di ricerca della Toyota Research Center in Giappone ha dimostrato che l'aggiunta del 4% in peso di silicato, comporta un generale aumento di tutte le prestazioni, soprattutto un incremento della temperatura di distorsione termica, permettendone l'utilizzo per la realizzazione della cinghia di trasmissione del motore, che risulta esposta a temperature a cui il comune nylon rammollirebbe.

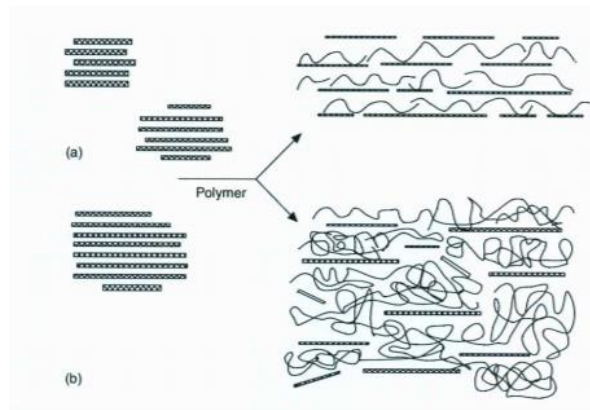


Figura 39 Rinforzo lamellare con formazione di compositi intercalati (a) ed esfoliati (b).

Un'altra morfologia di rinforzo comunemente utilizzato è quello fibroso, classificato come 1D (Fig.40), costituito essenzialmente da fibre lunghe. Si possono utilizzare fibre di vetro, di carbonio e di polimeri orientati. Le fibre di vetro sono composte da silice più ossidi di altri elementi. Ne esistono diverse in funzione della composizione, ad esempio le fibre di vetro E ed S. Queste ultime presentano modulo e resistenza maggiore rispetto alle prime, perché hanno un maggior contenuto di silice. Si ottengono per estrusione del vetro fuso e stiramento fino a solidificazione. Il raffreddamento sotto la temperatura di transizione vetrosa è veloce, per evitare la formazione di cristalli. Di fatti tali fibre risultano totalmente amorfe. Presentano resistenza ad alta temperatura, perché hanno una T_g a circa $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Riescono ad incrementare meno il modulo a trazione dei polimeri, rispetto a quelle di carbonio, però costano meno. Sono trasparenti, proprio per la loro struttura amorfa, e hanno ottime proprietà isolanti. Risultano, però, suscettibili al danneggiamento superficiale, a causa del fatto che l'umidità va a solubilizzare alcuni ossidi presenti. Ciò potrebbe provocare una diminuzione delle proprietà meccaniche. Le fibre di carbonio, invece, hanno un costo maggiore, ma migliori proprietà meccaniche. Si ottengono per pirolisi di polimeri come il poliacrilonitrile (PAN) o poliammidi aromatiche. In funzione della temperatura alla quale viene condotto il processo di pirolisi, si possono ottenere due tipi di fibre: ad alto modulo, a $2400\text{-}2800\text{ }^{\circ}\text{C}$, e ad alta resistenza, a temperature comprese tra $1400\text{-}1800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sono caratterizzati da una struttura altamente anisotropa, perché gli anelli policiclici aromatici sono orientati tutti in un'unica direzione (Fig.41 a e 41 b). Questa caratteristica dona alle fibre di carbonio un'elevata conducibilità elettrica e termica e un coefficiente di espansione termica relativamente basso ⁴⁵, che rende tali fibre ideali per applicazioni nei settori aerospaziale elettronico e automobilistico. Offrono una resistenza massima di 7 GPa , la resistenza a compressione assiale è del $10\text{-}60\%$ della loro resistenza a trazione ⁴⁶ e la resistenza a compressione trasversale è il $12\text{-}20\%$ della resistenza a compressione assiale ⁴⁷

Come fibrorinforzanti vengono anche utilizzate fibre polimeriche, in particolare fibre aramidiche, come ad esempio il Kevlar, poliammide aromatica altamente cristallina. Si ottiene tramite filatura e stiratura da una soluzione concentrata di acido solforico. In questo modo le molecole risultano tutte orientate lungo la direzione di stiramento. Ciò provoca, come nelle fibre di carbonio, un'elevata resistenza e modulo a trazione lungo l'asse delle fibre. Presentano una buona stabilità termica, elevata resistenza all'impatto, alla fiamma e un ottimo modulo leggermente inferiore a quello delle fibre di carbonio (*Fig.42*): il Kevlar presenta un modulo in trazione di 186 GPa, le fibre di carbonio di 200 GPa e le fibre di vetro di 72,3 GPa⁴⁸. Inoltre, le fibre di carbonio sono eccellenti conduttori diversamente dal Kevlar e le fibre di vetro. Nonostante ciò, il Kevlar viene utilizzato per le linee di collegamento nelle torri di trasmissione, grazie alla sua capacità di assorbire l'acqua, che conduce elettricità⁴⁸.

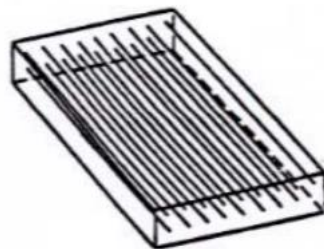


Figura 40 Rinforzo con fibre continue lunghe.

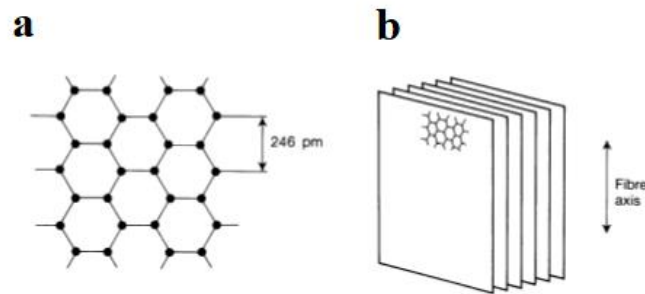


Figura 41 Fibre di carbonio: struttura (a) e orientamento (b).

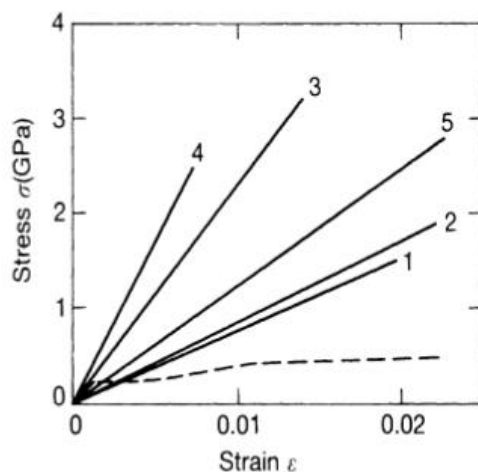


Figura 42 Confronto dei moduli tra fibre di vetro E (1), di vetro S (2), di carbonio ad alta resistenza (3), di carbonio ad alto modulo (4) e di Kevlar (5).

1.3.2 Grafene

La storia del grafene inizia nel 1859, quando Sir Benjamin Collins Brodie descrisse la struttura altamente lamellare dell'ossido di grafite termicamente ridotto, finché nel 1947 P.R. Wallace cominciò a considerare l'esistenza teorica del grafene. Grazie all'arrivo della microscopia elettronica, nel 1948, si osservarono le prime immagini della grafite a pochi strati e i singoli strati di grafene. Nel 2004 il Prof. Andre Geim e il Prof. Costantin Novoselov furono in grado di isolare gli strati di grafene dalla grafite per la prima volta, vincendo il premio Nobel nel 2010.

Il grafene è un composto aromatico con struttura 2D altamente cristallina, caratterizzato da atomi di carbonio, in cui ogni atomo, che si trova in una struttura esagonale, coinvolge tre orbitali s , $2p_x$ e $2p_y$, che si trovano ibridati in una configurazione sp^2 e che produce tre legami σ nel piano. Mentre l'orbitale $2p_z$ si trova fuori dal piano ed è quello responsabile del legame covalente π tra più strati, formando la grafite, una delle forme allotropiche più comuni del carbonio. Con angoli di 120° e un legame C-C di $0,142 \text{ nm}$, questa struttura planare è simile ad una struttura *honeycomb* (Fig.43).

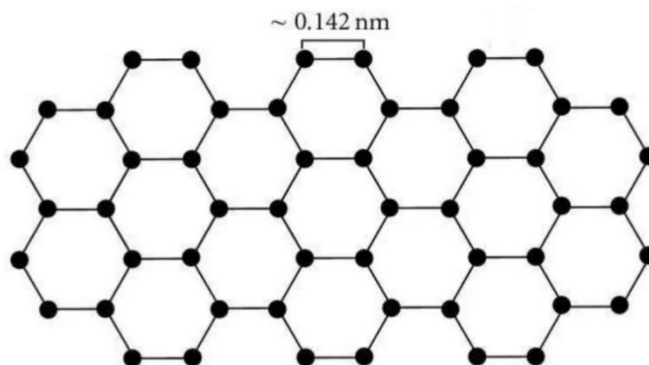


Figura 43 Struttura a nido d'ape del grafene.

Il grafene può essere ottenuto attraverso più tecniche che possono essere suddivise in *top-down* e *bottom-up*. I metodi *top-down* si basano sulla separazione dei vari fogli, in particolare con il *micromechanical cleavage* viene esfoliata la grafite con un nastro adesivo. La scissione ripetuta produce grafene mono-, bi- e multistrato, che vengono identificati tramite microscopia elettronica. Oppure può essere effettuata l'esfoliazione dell'ossido di grafite, ottenuto per ossidazione della grafite con acidi concentrati e forti ossidanti. L'ossido di grafite (GO) presenta una struttura stratificata con gruppi ossidrilici ed epossidici sui piani e gruppi carbossilici e carbonilici sui bordi di ogni strato (Fig.44). Il GO viene esfoliato tramite trattamento termico o per sonicazione in acqua, ottenendo il grafene ossido esfoliato, che può essere ridotto tramite metodi termici o chimici, così da formare il grafene ossido ridotto (rGO), che si differenzia dal grafene puro per la presenza di difetti nei *layer* (Fig.45). Un'altra tecnica *top-down* prevede l'esfoliazione della grafite tramite intercalazione tra i vari strati di molecole di solvente o di tensioattivo, attraverso la sonicazione.

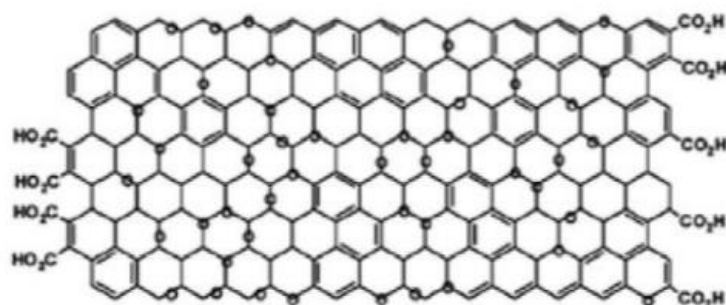


Figura 44 Struttura ossido di grafite.

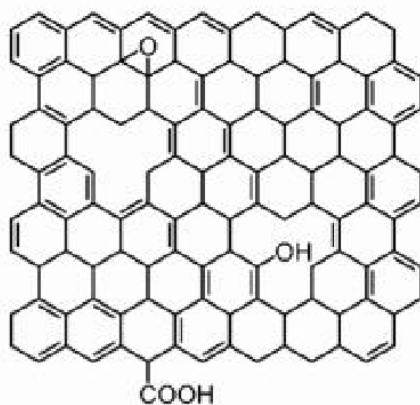


Figura 45 Struttura ossido di grafene ridotto.

L'approccio *bottom-up*, invece, necessita di un elevato livello di grafittizzazione per ottenere un materiale di buona qualità, anche se il numero di difetti risulta maggiore rispetto al grafene

ottenuto con tecniche *top-down*. La formazione del grafene *bottom-up* può essere effettuata tramite crescita su carburo di silicio (SiC), attraverso sublimazione preferenziale del Si, indotta da radiazioni, in una superficie di SiC e successiva grafitizzazione degli atomi di carbonio restanti. Tale processo necessita di alte temperature (circa 1300 °C) ed alto vuoto. Gli atomi di Si vengono desorbiti dalla superficie e gli atomi di carbonio rimanenti si riarrangiano formando strati di grafene epitassiali. Approssimativamente tre *bilayers* Si-C si decompongono per produrre uno strato di grafene. Un'altra tecnica *bottom-up* è la *Chemical Vapor Deposition* (CVD), che si basa sulla decomposizione termica di molecole gassose contenenti carbonio. La pirolisi di un idrocarburo gassoso, catalizzata da una superficie metallica, provoca la diffusione di carbonio sulla superficie dello stesso metallo, portando alla formazione di *monolayer* di grafene. Le condizioni ottimali di crescita dipendono dal tipo di metallo (Fe, Ru, Cu, etc) e, quindi, dalla solubilità del carbonio nel metallo scelto.

Per la sua struttura, il grafene mostra proprietà meccaniche, termiche, elettriche ed ottiche uniche. È riconosciuto come il materiale 2D più resistente, molto più duro dell'acciaio o del diamante a parità di dimensioni. Presenta una resistenza a trazione di oltre 1,0 TPa. Ogni foglio è flessibile, di fatti il grafene è il cristallo più estendibile, poiché può raggiungere deformazioni fino a 20% senza arrivare a rottura. È uno dei materiali più sottili con un'elevata superficie, tenendo conto che un singolo strato ha lo spessore di un atomo di carbonio (circa 0,34 nm) e un'area superficiale di circa 2630 m²/g. Ha una conducibilità elettrica a temperatura ambiente superiore rispetto agli altri materiali, come conseguenza del fatto che ciascun atomo di carbonio è composto da quattro elettroni, uno dei quali si troverà nell'orbitale 2p_z (perpendicolare al piano). L'elettrone nell'orbitale 2p_z è il principale responsabile dell'incredibile conducibilità elettrica del grafene poiché è in grado di muoversi quasi liberamente nella struttura. Ciò permette una conduzione elettrica superiore rispetto ai conduttori classici, in cui gli elettroni, collidendo con gli atomi, dissipano la propria energia sotto forma di calore. Risulta, anche, essere un conduttore termico perfetto, in quanto presenta una conduttività termica superiore rispetto ai nanotubi, alla grafite e al diamante (oltre 5000 W/ m·K) e conduce il calore in tutte le direzioni. Assorbe solo il 2,3% della luce visibile, ciò significa che è un materiale trasparente.

Le proprietà meccaniche eccezionali hanno suscitato interesse nell'utilizzare il grafene come *filler* per materiali più morbidi, come elastomeri termoplastici. Lo studio di Mufeng Liu et al. ha dimostrato che aggiungendo grafene ad una matrice di TPE si incrementa significativamente la stabilità e la resistenza a trazione dell'elastomero termoplastico. In particolare, il modulo aumenta con l'aumentare del contenuto di grafene⁴⁹. Migliora anche la resistenza a trazione,

indicando una forte interazione tra *filler* e matrice. Si è visto, infatti, che la struttura “rugosa” del grafene può migliorare la resistenza a trazione fungendo da barriera verso la propagazione di cricca⁵⁰. Inoltre, tale resistenza risulta dipendere fortemente dalle dimensioni dei *filler* (dal loro rapporto di aspetto), soprattutto con percentuali di grafene elevate, in quanto l’efficacia del rinforzo è legata all’interfaccia *filler*-matrice, e dalla dispersione di essi all’interno della matrice. Di fatti, lo studio condotto da Mou’ad. A. Tarawneh et al. ha dimostrato che l’aggiunta di un contenuto maggiore del 5% in peso di *nanoplates* di grafene (GNPs) al TPE comportava una diminuzione di modulo, dovuto alla tendenza delle particelle di formare agglomerati. Quindi quando la dispersione di grafene nella matrice non è ottimale, il trasferimento dello stress è meno efficiente. Per questo motivo il composito caratterizzato da un 5% in peso di grafene ha mostrato i migliori risultati, ovvero il modulo risultava circa 173% superiore a quello del TPE puro. Inoltre, quando si ha una dispersione ottimale all’interno della matrice, le particelle di grafene mostrano una disposizione ravvicinata, formando una rete di percolazione, ovvero un reticolo tridimensionale continuo. Tale struttura ha la caratteristica di condurre elettricità, diversamente dalla sola matrice polimerica, che risulta isolante. Quindi ad una determinata percentuale di *filler*, detta soglia di percolazione, la conducibilità aumenta in modo significativo, perché si creano dei ponti conduttivi all’interno del composito (*Fig.46*). Di fatti, con un 5% in peso di grafene si è visto che la resistività del materiale diminuisce, con un conseguente aumento della conducibilità. Diversamente dal composito contenente un 7% in peso di GNPs, che a causa dell’agglomerazione, comporta un più alto valore di resistività⁵¹.

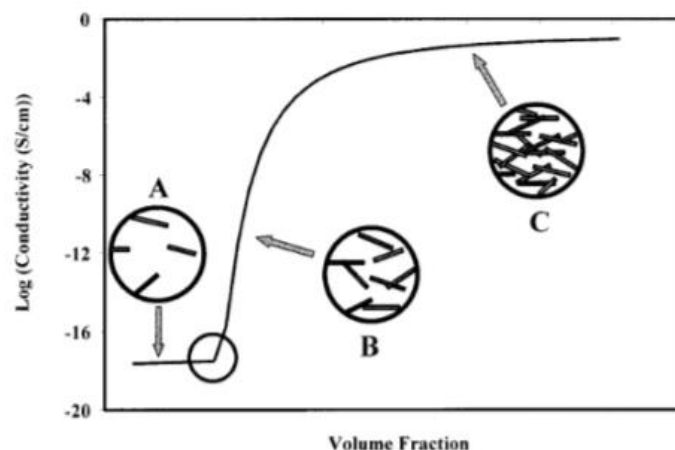


Figura 46 Conducibilità elettrica in funzione della frazione volumetrica di fillers.

A differenza della conducibilità elettrica, quella termica aumenta linearmente all’aumentare del contenuto di *filler*. Ciò significa che non si ha un valore di soglia da superare, come nel caso

della conduzione elettrica. Questo può essere sfruttato per ottenere un materiale termicamente conduttore, ma che non conduce elettricità.

2. SCOPO DELLA TESI

Il presente lavoro di tesi è stato svolto presso il gruppo di Polimeri del Dipartimento di Chimica Industriale, in collaborazione con il Prof. Enrico Gianfranco Campari del Dipartimento di Fisica e Astronomia e la CyTech s.r.l. Tale azienda, proprietaria del brand Elastic Interface, è specializzata nella produzione di fondelli ad alte prestazioni per atleti professionisti e dilettanti. Attualmente i fondelli, da essi prodotti, sono caratterizzati da un'imbottitura in schiuma poliuretana multistrato, ottenuta per cucitura o termoformatura, e da un rivestimento esterno in tessuto sintetico.

Il rapporto con l'azienda nasce dalla richiesta di valutare una nuova tecnica di produzione dei fondelli e la possibilità di utilizzare nuovi materiali. La tecnologia individuata per tale scopo è l'*Additive Manufacturing*. Essa permetterebbe di creare imbottiture personalizzate in funzione della distribuzione del peso dell'atleta sul sellino della bicicletta e di avere una riduzione degli scarti di produzione e dei tempi di processo. Tra le varie tecniche di stampa 3D, l'attenzione è stata focalizzata sulla *Fused Deposition Modeling*, per la sua semplicità, economicità e per la possibilità di regolare finemente le proprietà meccaniche dei campioni stampati. Con tale tecnica si otterrebbe direttamente il pezzo finito, eliminando i passaggi di taglio e l'assemblaggio dell'imbottitura, che rappresentano step significativi per il tempo e il costo finale del prodotto. La scelta dei materiali utilizzabili è stata influenzata dalla possibilità di mantenere le prestazioni meccaniche e il comfort analoghi a quelle delle schiume poliuretane attualmente in uso. Per tale motivo sono stati utilizzati poliuretani termoplastici con diversa durezza (tutti nel range dello Shore A), soggetti, in primo luogo, ad analisi termica e spettroscopica. Per ottenere sostituti delle schiume, sono state studiate diverse geometrie di stampa, di *infill* e diversi angoli di deposizione, stampando, inizialmente, provini rettangolari di piccole dimensioni per valutarne le proprietà meccaniche tramite analisi dinamico meccanica e confrontarle con quelle delle schiume, per comprendere quale tipo di geometria possiede le caratteristiche desiderate.

Un altro obiettivo di tale elaborato è quello di produrre materiali innovativi per ampliare il campo di utilizzo della *Fused Deposition Modeling*. In particolare, per espandere i limiti della tecnica, è stato sviluppato un materiale nanocomposito, rinforzando un elastomero termoplastico con grafene. Il filamento, ottenuto per estrusione, è stato, inizialmente, confrontato con il materiale non rinforzato tramite caratterizzazione termica e, poi, stampato per valutarne le proprietà meccaniche.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Produzione di manufatti dal comportamento elastico tramite stampa 3D

Questo lavoro si colloca in un più ampio progetto all'interno del quale, con l'intento di produrre un inserto di fondello mediante *Additive Manufacturing*, sono stati utilizzati materiali con una rigidità elevata, caratterizzati da una durezza Shore A di circa 95 per la produzione di manufatti dal comportamento elastico. Le prestazioni meccaniche di tali materiali per questa tipologia di applicazioni sono risultate scadenti, se confrontate con le schiume poliuretatiche attualmente in uso, sia per l'elevata rigidità, che per l'*infill* e le geometrie di stampa selezionate. Di fatti, i provini stampati presentavano delle strutture colonnari piene, che comportavano il cedimento per *buckling* dell'intera struttura quando si sottoponeva il campione a cicli di compressione ed espansione. Il fenomeno del *buckling* rappresenta un cedimento strutturale improvviso, tipico di un campione sottoposto a compressione, e tale evento non permette di garantire il *comfort* necessario al ciclista durante lo svolgimento dell'attività sportiva, in quanto dopo poco tempo l'atleta si ritroverebbe appoggiato su una struttura rigida e completamente collassata. Quindi sulla base dei dati ottenuti negli studi precedenti, sono stati selezionati per lo scopo quattro elastomeri termoplastici commercialmente disponibili sotto forma di filamenti contraddistinti da gradi di durezza differenti e minori rispetto al candidato precedentemente analizzato. I diversi materiali sono stati nominati utilizzando la sigla TPU (*Thermoplastic Polyurethane*) seguita dal valore della durezza nominale in Shore A. In *tabella 1* vengono riportati i valori di durezza nominale dei filamenti e quelli misurati per i campioni stampati in 3D, per valutare l'influenza del processo di stampa sullo Shore del materiale.

Tabella 1 Durezza nominale dei filamenti in Shore A e durezza misurata degli stampati in Shore A.

Sample	Durezza nominale (Shore A)	Durezza misurata (Shore A)
TPU93	93	92 ± 1
TPU80	80	82 ± 2
TPU70	70	73 ± 1
TPU63	63	65 ± 2

Dalle misure ottenute con l'utilizzo del durometro manuale, i valori di durezza dopo la stampa restano pressoché simili. Di conseguenza il *3D Printing* non risulta influire significativamente sulla durezza dei materiali.

Inizialmente è stato condotto uno studio preliminare dei materiali scelti costituito da analisi spettroscopica e termica.

Caratterizzazione spettroscopica

Per determinarne la composizione è stata utilizzata la FTIR-ATR. Tale tecnica ha confermato che tutti i materiali presi in analisi sono poliuretani termoplastici, grazie alla presenza della banda a 3329 cm^{-1} , tipica dello *stretching* del legame N-H, un assorbimento intenso a 1695 cm^{-1} , associato allo *stretching* del legame C=O presente nei gruppi uretanici ⁵² ed un altro intenso assorbimento a 1526 cm^{-1} , dovuto alla deformazione del legame N-H, che evidenzia la formazione del gruppo uretanico ⁵³. Si possono, inoltre, osservare assorbimenti a 1726 cm^{-1} , 1218 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} e 1067 cm^{-1} , *stretching* caratteristico del gruppo estereo (O=C-O-C), da cui si evince che il poliolo utilizzato per la formazione della fase *soft* del poliuretano termoplastico è a base di poliestere e non polietere. È visibile anche un assorbimento a 2956 cm^{-1} , dovuto a *stretching* di legami C-H alifatici. La presenza di tale assorbimento, in combinazione con l'assenza di assorbimenti intensi tipici di strutture aromatiche, fa supporre che la composizione della fase *soft* sia di tipo alifatico. Nella *Figura 47* è riportato lo spettro IR del filamento TPU 93, dove sono visibili anche altri picchi a numeri d'onda inferiori a 1000 cm^{-1} , sfruttati per la determinazione della posizione dei sostituenti negli anelli aromatici dispersi nella catena polimerica. In particolare, a 847 cm^{-1} e 815 cm^{-1} , si trovano picchi caratteristici del *bending* dei C-H aromatici, tipici di anelli parasostituiti. Da ciò si può dedurre che la fase *hard* del poliuretano potrebbe essere caratterizzata dal metilendifenilisocianato (MDI) ⁵³, ovvero uno dei monomeri più utilizzati per la produzione dei TPU.

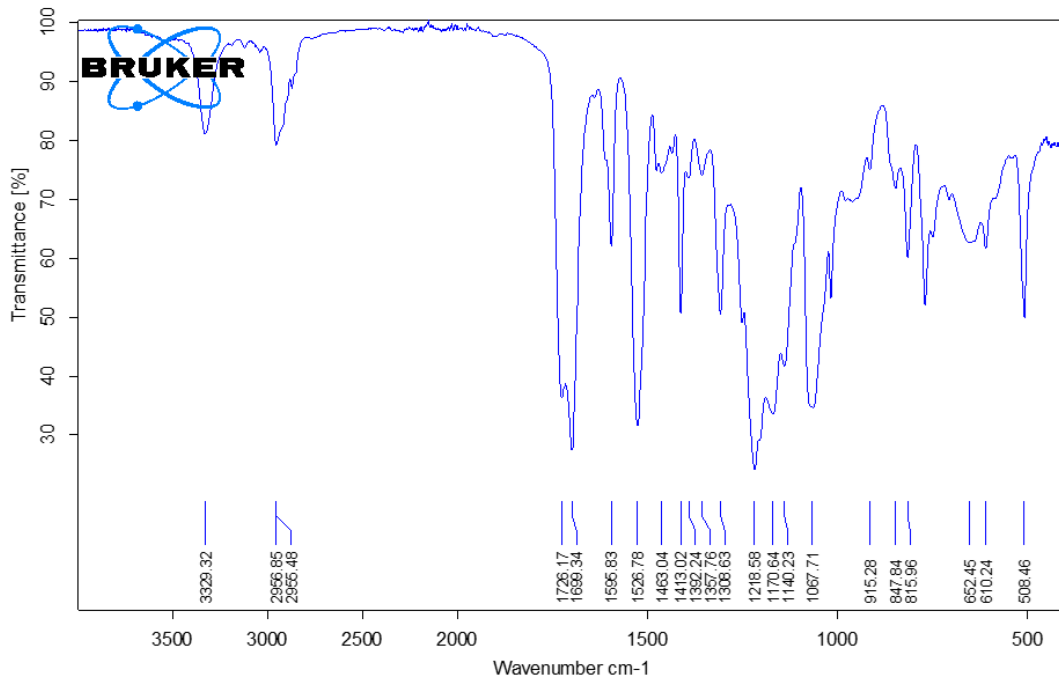
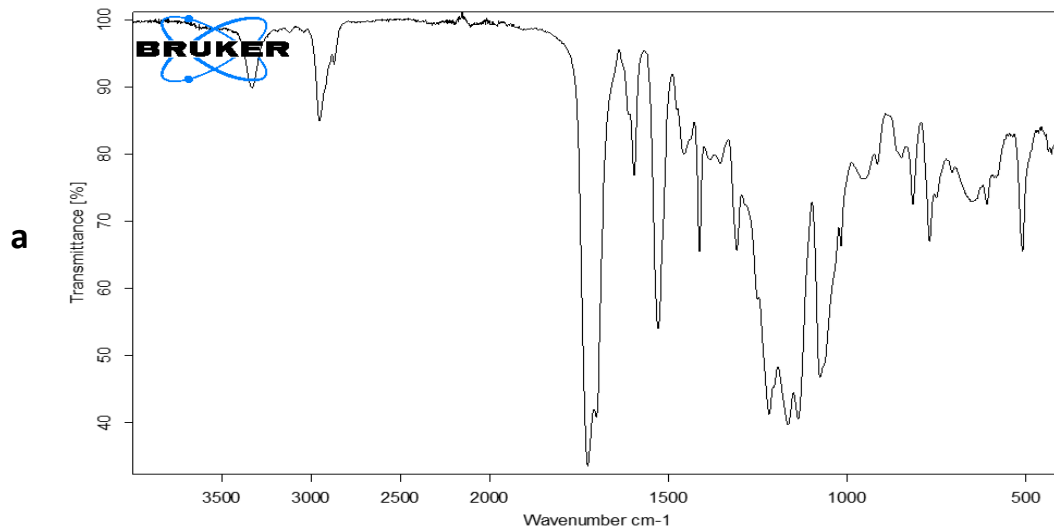


Figura 47 Spettro IR filamento TPU 93.

La presenza di legami di tipo uretanico è deducibile solo dai legami N-H, poiché i segnali dei legami esterei dei gruppi uretanici sono sovrapposti a quelli degli esteri che compongono la fase *soft* del TPU. Gli altri materiali presentano spettri pressoché identici al TPU 93, come mostrato in *Figura 48*.



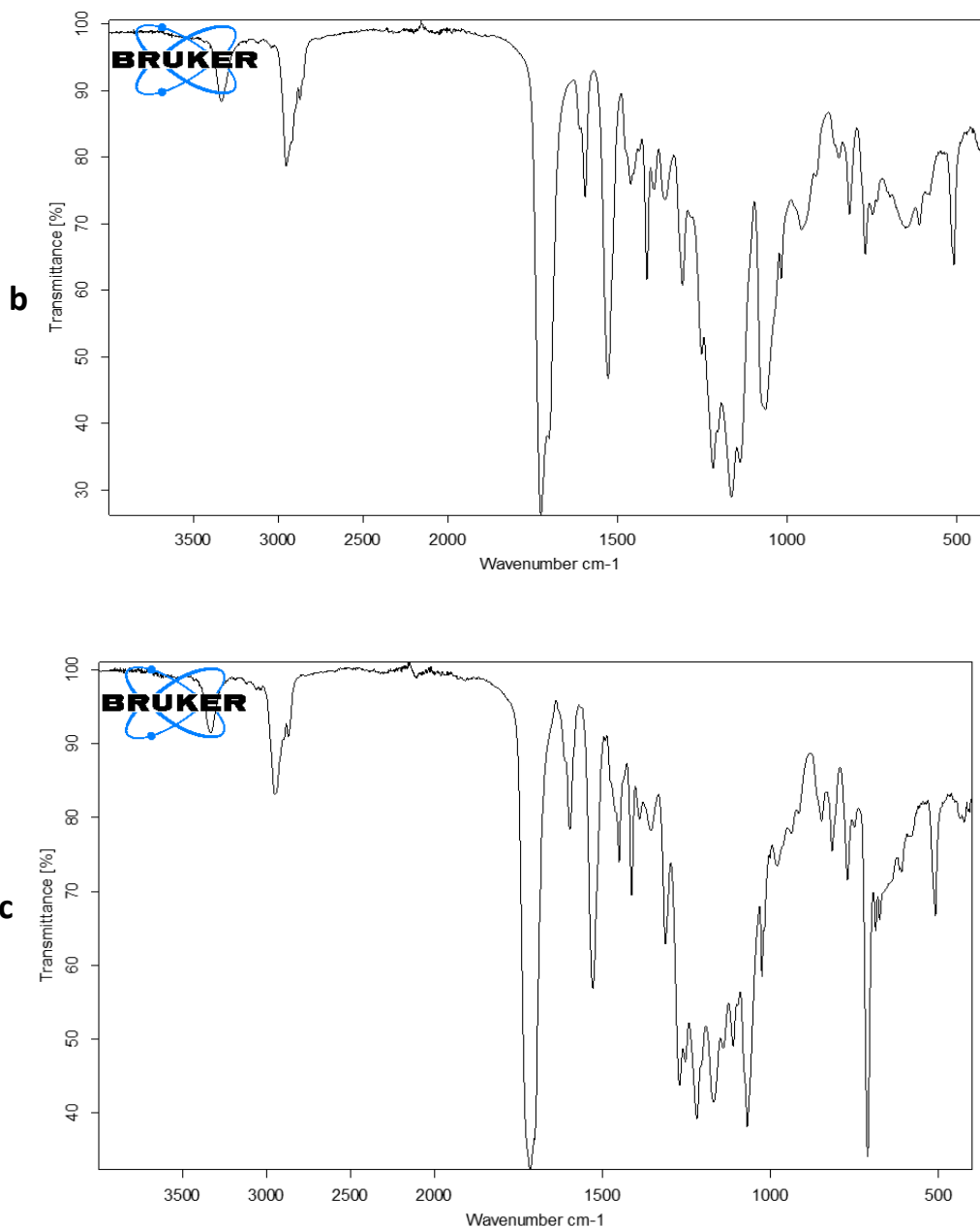


Figura 48 Spettri IR campioni TPU 80 (a), TPU 70 (b) e TPU 63 (c).

Caratterizzazione termica

L'analisi termica, utilizzata per confrontare i diversi prodotti elastomerici, è stata eseguita tramite DSC, sottoponendo tutti i campioni a un primo ciclo di riscaldamento, un ciclo di raffreddamento ed un secondo ciclo di riscaldamento. Nel primo ciclo è visibile la storia termica del polimero, che viene annullata dal medesimo riscaldamento raggiungendo temperature superiori alla temperatura di fusione di tali materiali. Di fatti, per confrontare le proprietà

termiche dei materiali viene osservato il secondo ciclo di riscaldamento. Nei termogrammi sotto riportati viene mostrato il primo e il secondo ciclo di riscaldamento.

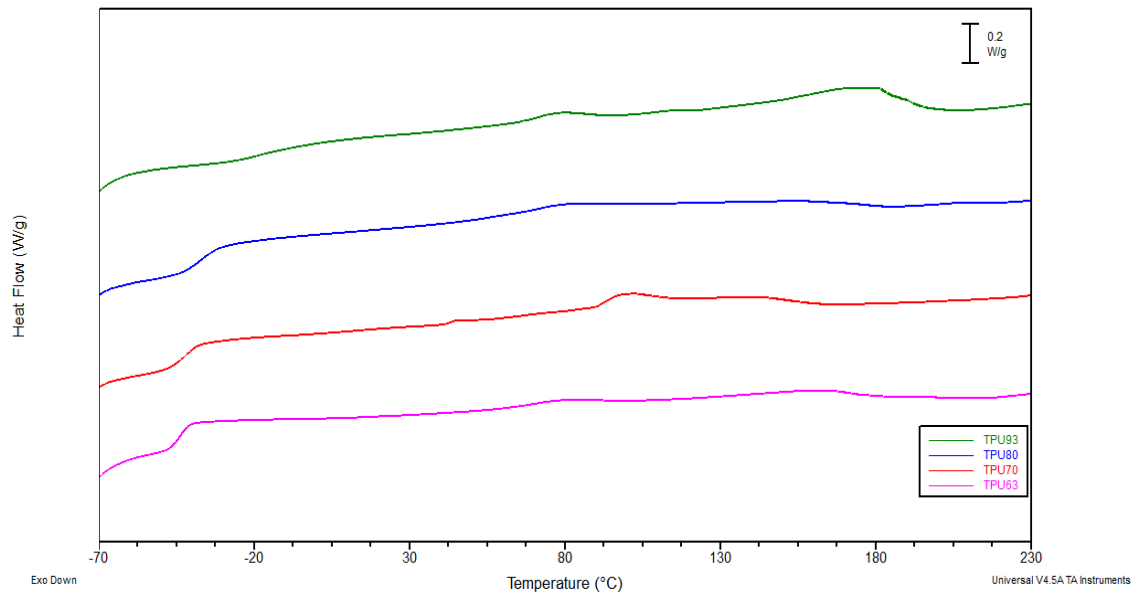


Figura 49 Termogrammi del primo ciclo di riscaldamento del TPU93 (curva verde), TPU80 (curva blu), TPU70 (curva rossa) e TPU63 (curva fucsia).

Nel primo ciclo di riscaldamento, *Figura 49*, il TPU63, TPU70 e il TPU93 presentano una transizione a gradino attribuibile alla temperatura di transizione vetrosa (T_g) della parte amorfa del polimero e due transizioni endotermiche a temperature superiori. La transizione endotermica a temperature più elevate, tra 140°C e 180°C, è attribuibile alla temperatura di fusione della fase cristallina *hard* dei diversi poliuretani termoplastici. Questa tipologia di materiali è prevalentemente amorfa ed infatti il segnale della T_g risulta molto evidente, al contrario il picco di fusione è molto lieve, soprattutto per i materiali con durezza inferiore. La transizione endotermica a temperature inferiori, tra 90°C e 100°C, rappresenta un rilassamento entalpico, derivante da stress accumulati dal materiale durante i processi di lavorazione. Questo fenomeno, evidente solo nel primo ciclo di riscaldamento, è riconducibile ad uno stiramento delle catene macromolecolari durante l'estrusione, necessaria per produrre i filamenti per stampa 3D. Infatti, il materiale estruso è raffreddato velocemente al di sotto della sua temperatura di transizione vetrosa, e le macromolecole restano bloccate ed orientate lungo la direzione del flusso nonostante che quella configurazione non sia quella termodinamicamente favorita. Quando il materiale viene nuovamente riscaldato al di sopra della temperatura di transizione vetrosa le macromolecole acquistano una mobilità tale da poter assumere la

conformazione termodinamicamente favorita, eliminando i vari stress accumulati durante la formatura. Di fatti, nel secondo riscaldamento tali transizioni endotermiche non sono più visibili. In *Figura 50* sono riportate le curve del secondo ciclo di riscaldamento, dove è visibile la transizione a gradino relativa alla temperatura di transizione vetrosa e il solo picco endotermico legato alla temperatura di fusione della fase *hard*.

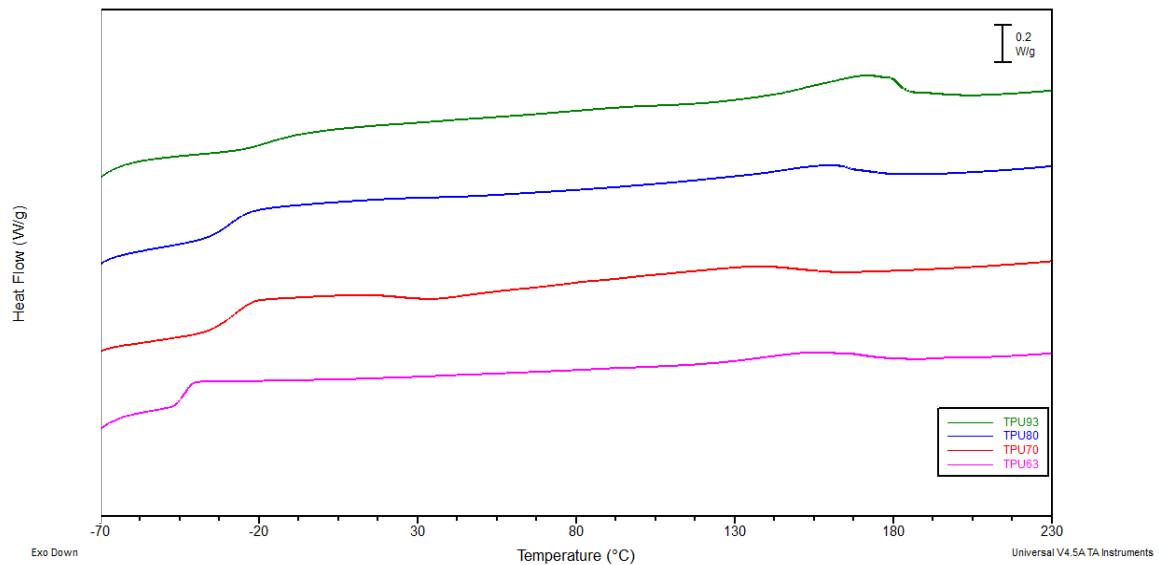


Figura 50 Termogrammi del secondo ciclo di riscaldamento del TPU93 (curva verde), TPU80 (curva blu), TPU70 (curva rossa) e TPU63 (curva fucsia).

Nella *tabella 2* sono riportati i valori delle temperature di fusione e transizione vetrosa del primo e secondo riscaldamento dei vari campioni. Si può notare che il TPU 93 e il TPU63 presentano una temperatura di transizione vetrosa uguale nei due cicli di riscaldamento, indice del fatto che la lavorazione non ha influenzato particolarmente la parte amorfa del polimero. Anche la temperatura e l'entalpia di fusione risultano simili nei due riscaldamenti, di conseguenza anche la parte cristallina del polimero non risulta significativamente influenzata dal processo di riscaldamento. Invece sono state rivelate differenze tra il primo e secondo riscaldamento per il TPU80 e il TPU70. Il TPU80 risulta quasi totalmente amorfo durante il primo riscaldamento, mentre nel secondo riscaldamento si nota la presenza della transizione endotermica di fusione. Tale fenomeno è collegato ad una lieve cristallizzazione durante il ciclo di raffreddamento. Invece, per il TPU70 si osservano valori differenti tra i due cicli di riscaldamento sia per la temperatura di transizione vetrosa che per la fusione, causati della storia termica del polimero. Ciò significa che le relative parti cristalline ed amorfie risultano influenzate dal processo di

riscaldamento/raffreddamento del materiale, quindi potenzialmente anche la formatura potrebbe essere più critica.

Tabella 2 Dati relativi alle analisi calorimetriche dei quattro filamenti.

SAMPLE	1° HEATING			2° HEATING		
	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
TPU93	-20 ± 4	170 ± 3	16,6 ± 0,57	-20 ± 1	168 ± 2	15 ± 0,54
TPU80	-37 ± 2	---	---	-31 ± 1	156 ± 1	9,62 ± 0,63
TPU70	-44 ± 1	145 ± 4	12,1 ± 1,58	-29 ± 1	134 ± 1	7,48 ± 1,14
TPU63	-45 ± 1	158 ± 7	4,35 ± 1,54	-44 ± 0	151 ± 1	7,43 ± 0,13

Inoltre, è evidente che i campioni presentano tra loro temperature di transizione vetrosa e fusione diverse, come conseguenza del fatto che ogni materiale sarà caratterizzato da fasi *hard* e fasi *soft* differenti per ottenere prodotti aventi gradi di durezza diversi. Per esempio, il TPU93 ha una temperatura di transizione vetrosa, di fusione e un'entalpia di fusione più alte rispetto agli altri. Ciò significa che sarà caratterizzato nella fase *soft* probabilmente da un poliolo di lunghezza inferiore rispetto agli altri campioni e, quindi, risulta meno flessibile e da una fase *hard* che presenta temperature di fusione più elevate ed entalpie maggiori, a significare che la fase cristallina è più significativamente presente in questo polimero.

È stata effettuata anche l'analisi termogravimetrica sui filamenti per definirne le proprietà termo-degradative. In *Figura 51* sono riportate le curve termogravimetriche dei quattro campioni. Il TPU93, TPU80 e TPU70 presentano una temperatura di inizio decomposizione (T_{d0}) rispettivamente di 331°C, 352°C e 346°C, mentre si nota una differenza significativa per il TPU63 che risulta meno stabile termicamente con una T_{d0} pari a 272°C. Inoltre, dalle curve termogravimetriche del TPU93 e TPU63 si osserva una degradazione a *step* distinti, indice della diversa degradazione della fase *hard* e della fase *soft* dell'elastomero termoplastico. Invece nel TPU80 e TPU70 tali *step* non sono visibili, ma analizzando la derivata della curva termogravimetrica (DTA) si osserva un ampio picco di degradazione, il quale potrebbe essere correlato ad una separazione meno netta della degradazione delle due fasi costituenti il polimero.

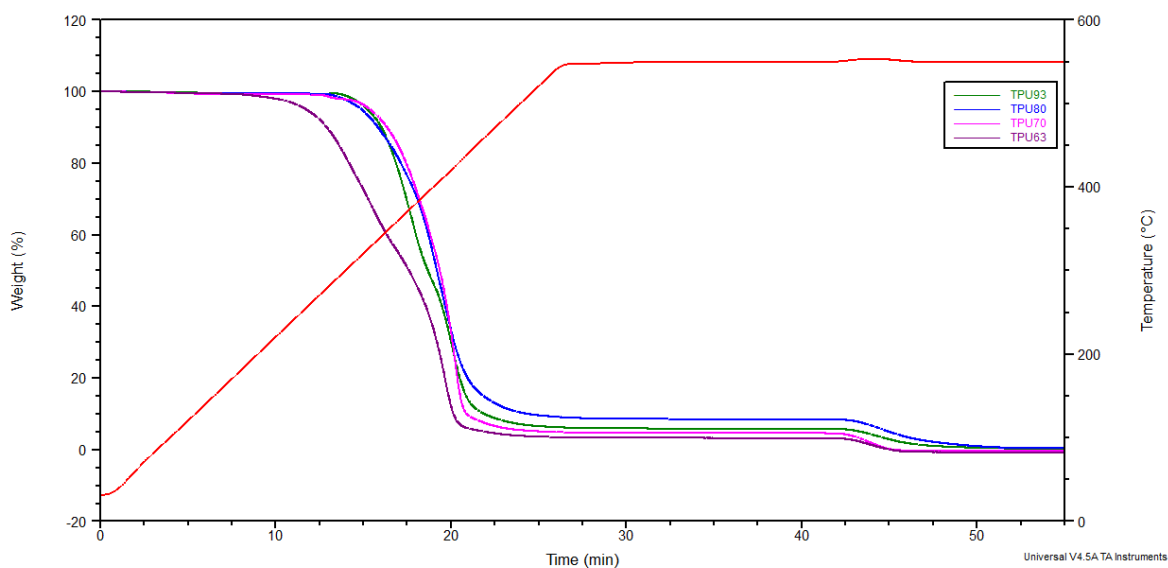


Figura 51 Curve termogravimetriche del TPU93 (curva verde), TPU80 (curva blu), TPU70 (curva fucsia) e TPU63 (curva viola). La curva rossa rappresenta la rampa di temperatura impiegata nell'analisi

Grazie alla caratterizzazione termica è stato possibile definire i parametri operazionali della stampa 3D, come la temperatura di estrusione del materiale, la quale deve avere un valore superiore rispetto alla temperatura di fusione del filamento di almeno 20/30°C, quindi una temperatura superiore a 170-200°C a seconda dei filamenti, ed inferiore rispetto alla temperatura di degradazione, quindi non oltre i 260°C.

3.1.1 3D Printing

Con lo scopo di ottenere un fondello tramite *Additive Manufacturing*, le strutture di riempimento sono state testate stampando provini di dimensioni di 5x5x1 cm in modo tale da minimizzare la quantità di materiale e velocizzare la ricerca della struttura più adatta. Il modello digitale del provino in 3D è stato, inizialmente, creato tramite il software CAD Inventor e poi importato su Simplify 3D, software interfacciato alla stampante. Per ogni filamento sono state selezionate diverse geometrie di stampa, *infill* e angoli di deposizione. In *tabella 3* sono riportati tutti i provini stampati con i parametri principali che li distinguono.

Tabella 3 Provini stampati.

Sample	Geometria	Infill (%)	Offset interno* (°)
TPU93-R0-90	Rettilinea	15	0/90
TPU93-T0-60	Triangolare	15	0/60/-60
TPU93-R0-90-45	Rettilinea	15	0/90/45/-45
TPU80-R0-90	Rettilinea	15	0/90
TPU80-T0-60	Triangolare	15	0/60/-60
TPU80-R0-90-45	Rettilinea	15	0/90/45/-45
TPU70-R0-90	Rettilinea	15	0/90
TPU70-T0-60	Triangolare	15	0/60/-60
TPU70-R0-90-45	Rettilinea	15	0/90/45/-45
TPU63-R0-90	Rettilinea	15	0/90
TPU63-T0-60	Triangolare	15	0/60/-60
TPU63-R0-90-45	Rettilinea	15	0/90/45/-45

*L'offset interno corrisponde all'angolo di deposizione utilizzato in fase di stampa 3D

Si può notare che la percentuale di *infill* è stata mantenuta al 15 %, per evitare un'eccessiva rigidità degli stampati. Inoltre sono stati utilizzati più angoli di deposizione per evitare la formazione di colonne piene che causano collassi strutturali (*buckling*), come hanno dimostrato studi precedenti. Tra le varie geometrie possibili, sono state selezionate la rettilinea e la triangolare.

È stata determinata l'*infill* effettivo di tutti i provini, tenendo conto della densità apparente, ottenuta tramite rapporto tra la massa dello stampato e il volume, e della densità dei filamenti. Il calcolo della reale frazione di riempimento, vale a dire il valore reale di *infill* nello stampato, può essere calcolato a partire dalla densità apparente e dalla densità del filamento: tale valore risulta influenzato da tutti i parametri di stampa come la velocità di stampa, il moltiplicatore di estrusione, il flusso e la velocità del movimento lungo gli assi x/y. Tali parametri sono stati leggermente variati tra un filamento e l'altro per ottimizzare la stampa, di conseguenza l'*infill* reale potrebbe variare rispetto a quello impostato dal software.

Tabella 4 Densità apparente, densità del filamento ed infill effettivo dei provini.

Sample	Densità apparente (g/cm ³)	Densità filamento (g/cm ³)	Infill effettivo (%)
TPU93-R0-90	0,155	1,24	12,505
TPU93-T0-60	0,156	1,24	12,619
TPU93-R0-90-45	0,153	1,24	12,351
TPU80-R0-90	0,144	1,22	11,777
TPU80-T0-60	0,172	1,22	14,135
TPU80-R0-90-45	0,151	1,22	12,394
TPU70-R0-90	0,233	1,2	19,408
TPU70-T0-60	0,226	1,2	18,820
TPU70-R0-90-45	0,245	1,2	20,381
TPU63-R0-90	0,243	1,17	20,783
TPU63-T0-60	0,220	1,17	18,834
TPU63-R0-90-45	0,179	1,17	15,332

Dalla Tabella 4 si evince che la maggior parte dei provini presenta un *infill* effettivo simile all'*infill* predefinito, mentre altri come il TPU70-R0-90-45, TPU70-R0-90, TPU70-T0-60, TPU63-R0-90 e TPU63-T0-60 hanno un valore diverso rispetto a quello preimpostato dal software. Come evidenziato prima, la differenza può essere attribuita ad una variazione dei parametri di stampa.

Caratterizzazione termica

I campioni stampati sono stati sottoposti ad un'analisi calorimetrica mediante DSC, per capire se il processo di stampa influenzasse le proprietà termiche del materiale. Tali termogrammi sono stati confrontati con quelli dei filamenti. La temperatura di transizione vetrosa, di fusione e l'entalpia di fusione dei tappetini stampati sono risultate simili a quelle dei filamenti. L'unica eccezione che si può osservare in *figura 52* è relativa al TPU80, il quale nel campione stampato mostra nel primo *scan* di riscaldamento una transizione endotermica a 164 °C, che risulta assente nel primo *scan* del filamento. Ciò può essere ricondotto ad una minima cristallizzazione ottenuta durante il processo di stampa, in quanto il filamento viene portato a temperature superiori a 200°C e poi depositato attraverso l'ugello nella piattaforma, dove raffredda. La velocità di raffreddamento ha permesso al campione di cristallizzare. Anche in questo caso è presente un altro picco endotermico a temperature inferiori, legato sempre a stress interni del materiale, causati dal processo di stampa.

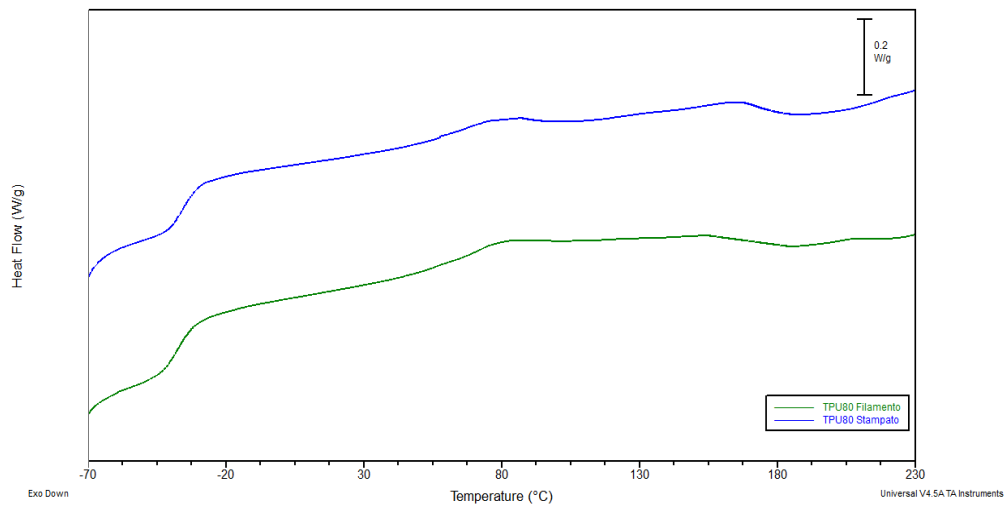


Figura 52 Termogrammi del primo ciclo di riscaldamento del filamento di TPU80 (curva verde) e dello stampato (curva blu).

Caratterizzazione meccanica

I provini sono stati sottoposti a test meccanici per studiarne le proprietà e confrontarle con quelle delle schiume poliuretaniche. In particolare, sono state eseguite analisi cicliche in compressione, poiché il materiale, dovendo essere utilizzato come fondello per l'abbigliamento ciclistico, subirà principalmente sollecitazioni di questo tipo. Tutte le prove sono state eseguite a 35 °C, per simulare la temperatura corporea del ciclista durante lo svolgimento dello sport. Sono stati effettuati dieci cicli di compressione ed espansione, dalla quale sono stati ottenuti i valori di stress al 40% di deformazione, valore richiesto dall'azienda ai fini di confronto, e il modulo elastico al 1°, 5° e 10° ciclo.

Con lo scopo di ottenere l'insero del fondello tramite *3D printing*, le analisi meccaniche di tutti i provini sono state confrontate con quelle dei fondelli attualmente in uso, sottoponendo una schiuma poliuretaniche già usata da Cytech per la produzione dei fondelli commerciali alla medesima prova meccanica. Dalla *Figura 53* si può osservare l'andamento delle curve *stress-strain* di una schiuma poliuretaniche, caratterizzate da una prima zona lineare, in cui inizia la deformazione della struttura cellulare, poi si osserva un brusco calo della pendenza, con la regione del *plateau*, corrispondente al collasso delle celle e, infine, la pendenza della curva aumenta nuovamente a seguito del collasso totale della struttura della schiuma. Ogni ciclo presenta, inoltre, la curva di espansione a stress più bassi rispetto alla corrispondente curva di compressione, a causa della natura viscoelastica del materiale, da cui deriva un ciclo di isteresi.

Si può anche osservare che le curve di compressione ed espansione successive al primo ciclo iniziano a circa il 5% di deformazione, indice di un minor ritorno elastico del materiale.

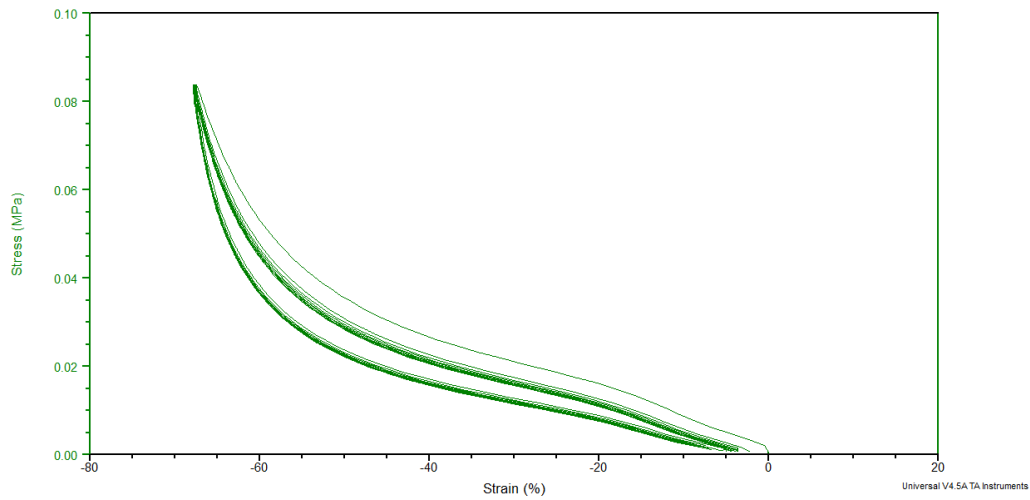


Figura 53 Curve stress-strain di un fondello convenzionale.

Inizialmente, è stato stampato il TPU 93 nelle tre geometrie selezionate e i provini ottenuti sono stati sottoposti al test meccanico. Nella Figura 54 sono visibili gli andamenti delle curve sforzo-deformazione dei dieci cicli di compressione ed espansione dei tre provini con le relative foto.

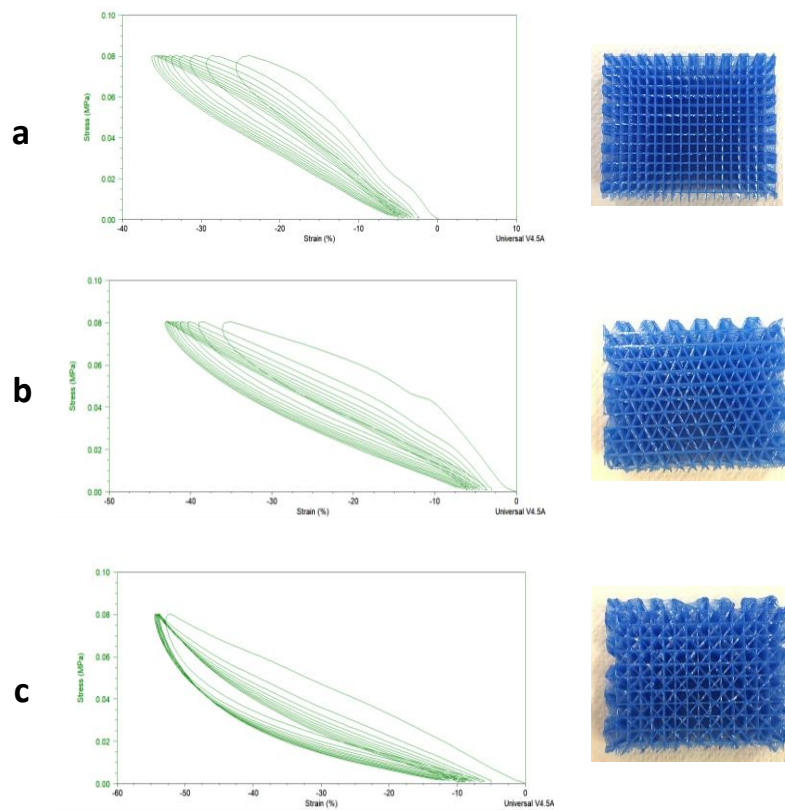


Figura 54 Curve stress-strain del TPU95-R0-90 (a), TPU95-T0-60 (b) e TPU95-R0-90-45 (c).

Osservando gli andamenti delle curve, si può notare che il primo provino stampato (*Fig.54 a*) presenta un andamento non ottimale, perché applicando il carico massimo di 17,8N il campione presenta una deformazione massima inferiore al 40% (valore richiesto da Cytech). Inoltre, l'andamento del grafico suggerisce una estrema rigidità della struttura, di fatti non si distinguono le tre zone tipiche di tale materiale stampato (regione lineare, plateau e densificazione). Tale fenomeno risulta essere la conseguenza del collasso dei vari *layer* a piccoli carichi, formando, sin da subito, una struttura rigida. Per tale motivo il campione non risulta idoneo alla specifica applicazione. Sulla base di tali risultati, è stato stampato il provino TPU93-T0-60, caratterizzato da tre angoli di deposizione. I vari *layer*, avendo più direzioni rispetto al campione precedente, avranno tra loro meno punti di appoggio, quindi non tendono a formare strutture colonnari piene. Nonostante ciò, come si evince dalla *figura 54 b*, il campione presenta ancora un'eccessiva rigidità con una deformazione massima del 43%. Per tale motivo, sono stati variati e aumentati gli angoli di deposizione con il TPU93-R0-90-45. L'analisi meccanica riporta dei miglioramenti rispetto ai campioni precedenti, di fatti la curva *stress-strain*, riportata in *Figura 54 c*, mostra un valore di deformazione massima più elevato (53%), indice del fatto che la struttura presenta maggior flessibilità rispetto alle precedenti. L'andamento della curva si avvicina a quello delle schiume, presentando una prima regione di deformazione lineare, in cui le celle dello stampato iniziano a deformarsi e si ha un andamento lineare tra lo *stress* applicato e la deformazione subita, un plateau, dove inizia il collasso dei vuoti e aumenta la rigidità dello stampato e la regione di densificazione con una struttura totalmente compatta ad elevata rigidità. Tuttavia, la transizione verso la regione del plateau non rispecchia quella desiderata per l'applicazione, in quanto il passaggio dalla regione elastica a quella plastica non avviene con un graduale cedimento delle pareti strutturali a carichi più o meno costanti, ma risulta aumentare gradualmente con l'incremento del carico applicato, fino ad arrivare al completo contatto delle pareti. Si può, inoltre, notare per tutti i provini, che rimuovendo il carico applicato, si genera una curva di espansione caratterizzata da un profilo simile alla rispettiva curva di compressione, ma con valori di *stress* inferiori. Questo fenomeno è causato dalla natura viscoelastica del materiale preso in esame e comporta un ritardo nel ritorno elastico. Di conseguenza i valori di *stress* al 40% di deformazione per la compressione e l'espansione risultano diversi, come si può notare dalla *tabella 5*, che riporta i valori di modulo elastico, *stress* al 40% di deformazione in compressione ed espansione nel primo, quinto e decimo ciclo e l'isteresi. Ad esempio, il TPU93-R0-90-45 presenta nel primo ciclo uno *stress* al 40% di deformazione durante la compressione di 61,55 KPa, mentre durante l'espansione nel medesimo ciclo lo *stress* è pari a 34,53 KPa. L'isteresi, inoltre, è stata valutata determinando

l'area compresa tra le curve di carico e scarico, ricordando che essa rappresenta l'energia assorbita dal materiale durante l'applicazione dello sforzo. Dai valori riportati in *tabella 5*, si può notare che la natura viscoelastica del materiale utilizzato causa una perdita di prestazione dello stampato tra un ciclo e il successivo. Di fatti i valori di modulo elastico, di *stress* al 40% di deformazione e di isteresi risultano diminuire tra il primo, quinto e decimo ciclo. In particolare, si ha una netta differenza tra i valori del primo ciclo rispetto agli altri due, come si evince anche dal grafico. Ad esempio, nel caso del TPU93-R0-90-45 lo *stress* al 40% di deformazione, come già evidenziato, è pari a 61,55 KPa nel primo ciclo, mentre nel quinto e nel decimo assume valori più bassi, ovvero 44,15 KPa e 40,21 KPa. Tale fenomeno può essere correlato al ritorno elastico del materiale, il quale risulta diminuire tra il primo e il secondo ciclo (la curva di compressione del secondo ciclo inizia al 5% di deformazione), mentre rimane più o meno costante nei cicli successivi.

Tabella 5 Modulo elastico, stress al 40% di deformazione in compressione ed espansione e isteresi di TPU93-R0-90, TPU93-T0-60 e TPU93-R0-90-45.

Sample	Ciclo	Modulo elastico (MPa)	Stress40% compression (KPa)	Stress40% espansion (KPa)	Isteresi (KJ/m³)
TPU93-R0-90	1	---	---	---	4,8407
	5	---	---	---	4,1083
	10	---	---	---	3,8752
TPU93-T0-60	1	49,43	---	---	7,4026
	5	36,61	77,48	68,59	4,4727
	10	34,19	73,72	63,61	3,9406
TPU93-R0-90-45	1	17,4	61,55	34,53	9,9834
	5	12,23	44,15	28,38	5,0486
	10	10,86	40,21	26,65	4,0487

A seguito delle prestazioni non ottimali ottenute con il filamento più duro, sono stati stampati provini con la stessa geometria, *infill* e angoli di deposizioni utilizzando un filamento a Shore A più basso, ovvero il TPU 80. I campioni stampati sono stati sottoposti allo stesso test meccanico; in *figura 55* sono riportate le curve *stress-strain* ottenute con i dieci cicli di compressione ed espansione e le relative foto dei provini.

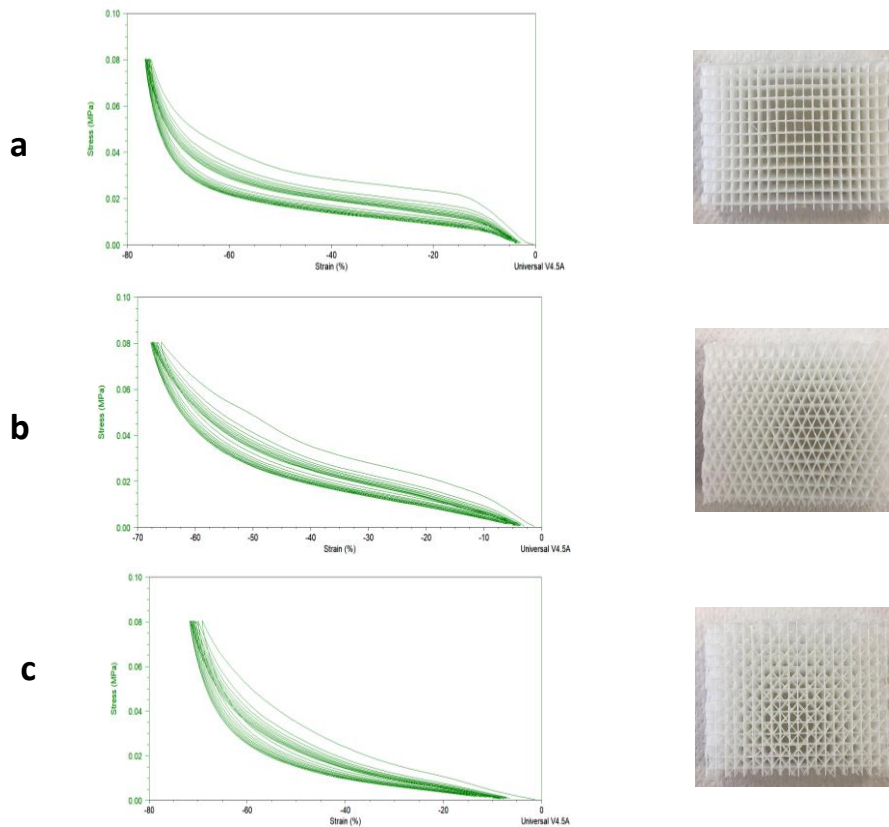


Figura 55 Curva stress-strain del TPU80-R0-90 (a), TPU80-T0-60 (b) e TPU80-R0-90-45 (c).

I campioni stampati con il TPU80 mostrano prestazioni meccaniche migliori rispetto a quelli ottenuti con il TPU93, almeno ai fini della presente applicazione, ed infatti tutte le curve presentano il profilo desiderato. Le tre zone sono visibili grazie alle diverse pendenze che assume la curva in un ciclo. In particolare, la transizione verso la zona del *plateau* è rappresentata dalla diminuzione della pendenza, che poi aumenta rapidamente in procinto della densificazione. Anche in questo caso, i vari provini presentano fenomeno di isteresi e un calo di prestazione con il susseguirsi dei cicli. Infatti, dalla *tabella 6* si evince che il TPU80-R0-90-45 presenta uno *stress* al 40% di deformazione in compressione di 23,9 KPa nel primo ciclo, mentre nel quinto e nel decimo il valore diminuisce a 15,9 e 14,2 rispettivamente. Quindi anche in questo caso si ha una discrepanza tra i valori, che diventa più contenuta con il procedere dei cicli. Questo andamento è visibile anche nei grafici *stress-strain* attraverso la sovrapposizione delle curve nei cicli successivi al primo. Inoltre, confrontando i tre provini, si può notare una diversa capacità elastica, che causa differenti valori di modulo. Nello specifico, il TPU80-R0-90-45 è caratterizzato da un modulo elastico di 4,789 MPa, mentre il TPU80-R0-90 e il TPU80-T0-60 di 20,36 MPa e 16,63 MPa rispettivamente. Tali valori rispecchiano la rigidità degli stampati, come conseguenza dei diversi angoli di deposizione utilizzati nella stampa. Di fatti, il TPU80-R0-90 caratterizzato da soli due angoli di deposizione, presenta un modulo elastico

più alto degli altri due provini. Inoltre, il TPU80-R0-90-45, differentemente da tutti gli altri campioni, ha un modulo elastico circa costante nei dieci cicli.

Tabella 6 Modulo elastico, stress al 40% di deformazione in compressione ed espansione e isteresi di TPU80-R0-90, TPU80-T0-60 e TPU80-R0-90-45.

Sample	Ciclo	Modulo elastico (MPa)	Stress40% compression (KPa)	Stress40% expansion (KPa)	Isteresi (KJ/m ³)
TPU80-R0-90	1	20,36	28,55	17,04	8,5866
	5	15,57	20,94	14,88	4,5979
	10	13,9	19,23	13,79	4,0881
TPU80-T0-60	1	16,63	35,31	22,98	7,0625
	5	10,76	26,8	20,07	3,8464
	10	8,687	24,78	18,75	3,5055
TPU80-R0-90-45	1	4,789	23,9	13,09	6,2171
	5	4,744	15,9	10,73	3,4528
	10	4,477	14,2	9,63	3,2205

Con il TPU70 sono stati stampati altri tre provini con le stesse geometrie e sottoposti all'analisi meccanica in compressione. I cicli di compressione ed espansione hanno rivelato proprietà non idonee per lo specifico utilizzo, come si evince dai diagrammi *stress-strain* riportati in figura 56.

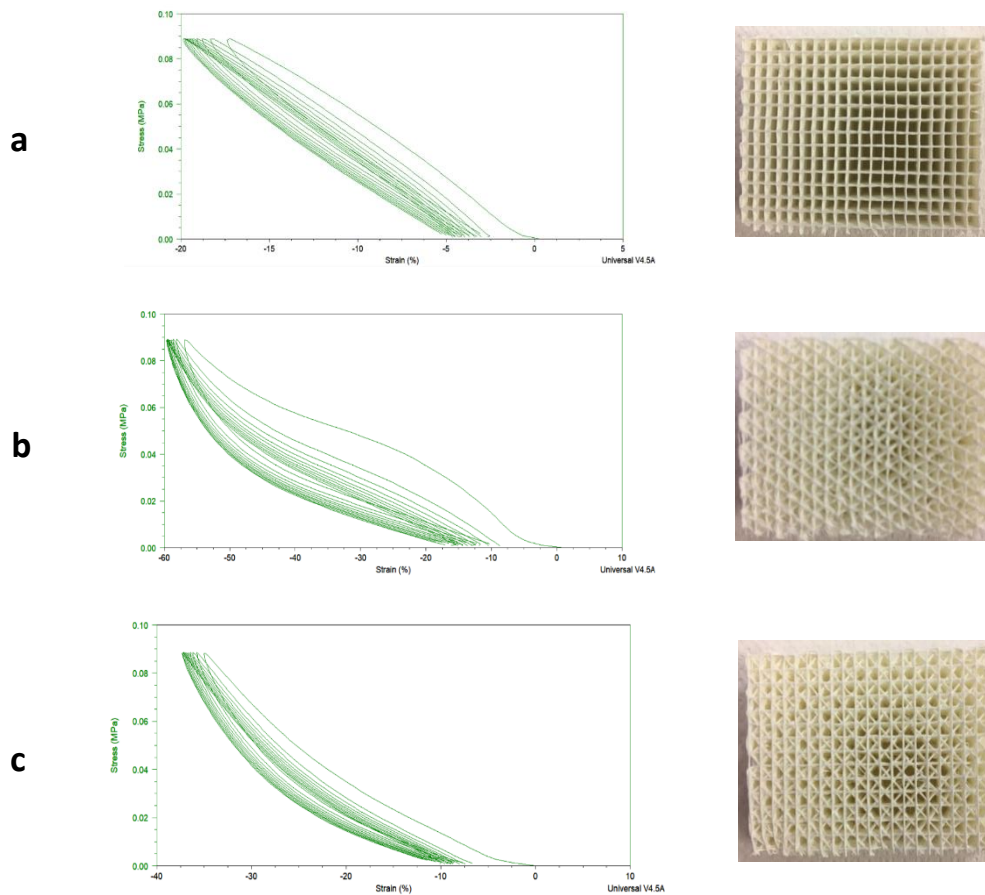


Figura 56 Curva stress-strain del TPU70-R0-90 (a), TPU70-T0-60 (b) e TPU70-R0-90-45 (c).

Il TPU70-R0-90 e il TPU70-R0-90-45 per deformazioni del 17% e 35% rispettivamente eccedono il valore limite di forza statica imponibile dall'analizzatore dinamico meccanico, non raggiungendo la deformazione del 40% richiesta dall'azienda. Tale fenomeno, come già evidenziato, è da collegarsi ad una elevata rigidità dei materiali, che di fatti, hanno presentato un valore di densità relativa più alta rispetto al valore preimpostato nel programma di *slicing*. La conseguenza di ciò è che tali strutture sottoposte ad un carico in compressione cedono rapidamente. Invece, il TPU70-T0-60 mostra proprietà meccaniche migliori arrivando nel primo ciclo e una deformazione massima del 56% rispetto alla dimensione originale. Tuttavia, presenta uno *stress* al 40% di deformazione più alto rispetto ai valori osservati con il TPU80. In *tabella 7* vengono allegati i valori di modulo elastico, *stress* al 40% di deformazione e di isteresi solo del TPU70-T0-60, a causa delle scarse proprietà osservate negli altri due campioni. Anche in questo caso, è evidente la perdita di prestazioni nei cicli successivi al primo e la presenza di fenomeni di isteresi, analoghi ai provini precedenti. Si può, in particolare, notare in *Tabella 7* il valore di isteresi del TPU70-T0-60 nel primo ciclo, più alto rispetto agli altri provini analizzati. Ciò evidenzia la maggiore energia assorbita da tale campione durante il primo ciclo

di compressione e un minore ritorno elastico, vista la differenza tra i valori riportati in tabella nei diversi cicli.

Tabella 7 Modulo elastico, stress al 40% di deformazione in compressione ed espansione e isteresi del TPU70-T0-60.

Sample	Ciclo	Modulo elastico (MPa)	Stress40% compression (KPa)	Stress40% expansion (KPa)	Isteresi (KJ/m ³)
TPU70-T0-60	1	26,51	57,72	31,17	11,5448
	5	14,99	38,18	25,1	4,8082
	10	13,42	33,39	22,44	3,8825

Infine, sono stati stampati tre campioni con il filamento a Shore A più basso, ovvero il TPU 63. Dalle curve *stress-strain*, mostrate in *figura 57*, si possono notare prestazioni meccaniche migliori del TPU63-R0-90-45 e TPU63-T0-60 rispetto al TPU70, come conseguenza della minore durezza del filamento. Invece, il TPU63-R0-90 presenta valori non soddisfacenti, legati al collasso strutturale, causato probabilmente dai soli due angoli di deposizione utilizzati durante la stampa. Come per il TPU70, in *tabella 8* vengono allegati i valori di modulo elastico, isteresi e *stress* al 40% di deformazione del TPU63-R0-90-45 e il TPU63-T0-60. Dal valore dei moduli iniziali, si può notare che il TPU63-T0-60 presenta una maggiore rigidità rispetto al TPU63-R0-90-45. Mentre per quanto riguarda il fenomeno di isteresi, i due provini presentano valori pressoché simili. Si nota inoltre una differenza fra il primo ciclo e i seguenti, ma non così elevata come nei casi precedenti.

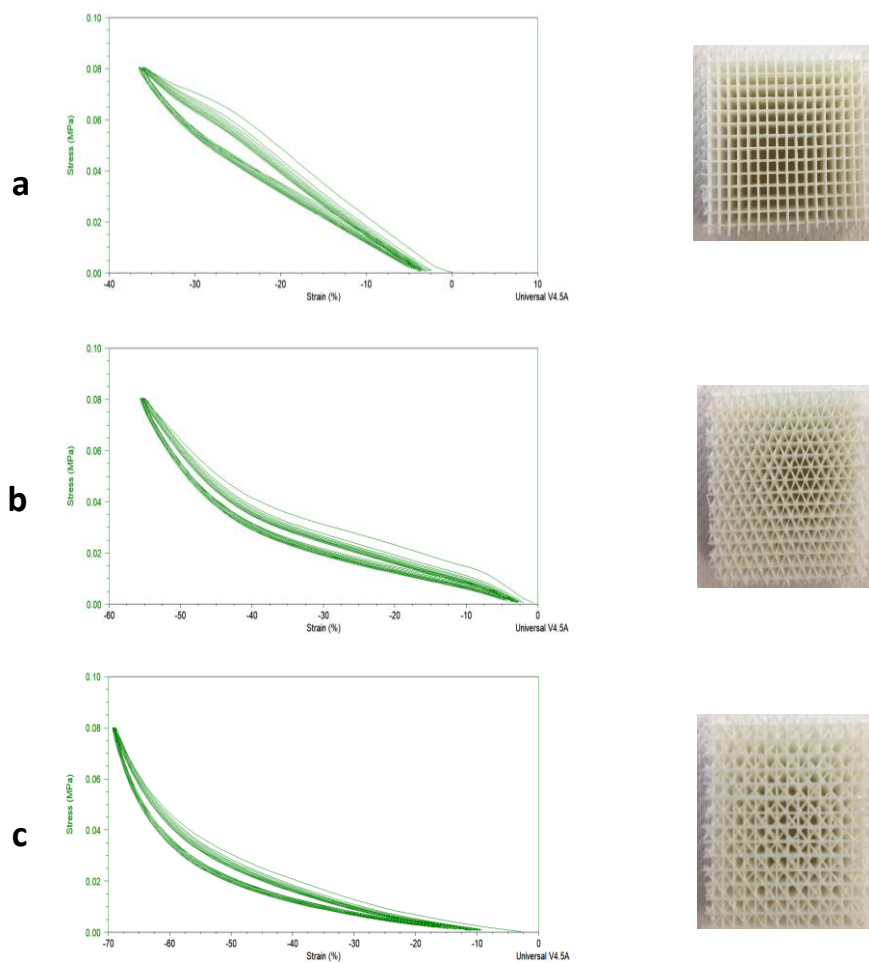


Figura 57 Curva stress-strain del TPU63-R0-90 (a), TPU63-T0-60 (b) e TPU63-R0-90-45 (c).

Tabella 8 Modulo elastico, stress al 40% di deformazione in compressione ed espansione e isteresi del TPU63-T0-60 e TPU63-R0-90.

Sample	Ciclo	Modulo elastico (MPa)	Stress40% compression (KPa)	Stress40% espansion (KPa)	Isteresi (KJ/m ³)
TPU63-T0-60	1	18,96	41,61	31,6	4,4428
	5	13,22	36,31	30,46	2,3676
	10	11,83	34,55	29,02	2,2034
TPU63-R0-90-45	1	4,365	20,77	13,40	3,9224
	5	4,210	17,14	12,65	2,4345
	10	4,118	15,80	11,69	2,3118

Viste le proprietà meccaniche mostrate dal filamento di TPU80, sono state studiate geometrie ed *infill* differenti utilizzando lo stesso materiale. Sono stati stampati provini delle stesse dimensioni con *infill* al 20% e geometrie differenti dalla rettilinea. In particolare, è stata sfruttata la geometria *honeycomb*, la *grid* e la triangolare stampando i provini verticalmente. Tale scelta è legata alla volontà di produrre strutture non troppo rigide. I parametri di stampa selezionati per questi provini addizionali e l'*infill* effettivo sono riportati in *Tabella 9*.

Tabella 9 Tappetini stampati con TPU80.

Sample	Geometria	Infill teorico (%)	Offset interno* (°)	Infill effettivo (%)
TPU80-FAH	Fast honeycomb	20	0	23,157
TPU80-FUH	Full honeycomb	20	0/120/-120	22,234
TPU80-G	Grid	20	45/-45	26,71
TPU80-TV	Triangolare	20	0/60/-60	21,647

*L'*offset* interno corrisponde all'angolo di deposizione utilizzato in fase di stampa 3D

I valori di *infill* effettivi hanno fornito differenze rilevanti tra il parametro impostato nel software e quello reale solo per il TPU80-G. Di fatti quest'ultimo ha presentato un *infill* effettivo del 26,7%. Tutti gli altri provini, invece, hanno valori pressoché prossimi a 20%.

I quattro campioni stampati sono stati sottoposti alla stessa analisi ciclica in compressione. Dalle curve *stress-strain*, in *figura 58*, si osservano andamenti simili a quello della schiuma poliuretanic (riportata in *figura 53*). In tutti i campioni, di fatti, le curve risultano caratterizzate dalle tre regioni ben distinte. Anche in questo caso è presente il fenomeno di isteresi, maggiormente osservato nel TPU80-G. Presentano moduli elastici molto più grandi rispetto allo stampato con geometria rettilinea e angoli di deposizione di 0°/90°/45°/-45°. In particolare, si può osservare in *Tabella 10* che il TPU80-TV presenta un modulo più alto rispetto a tutti i tappetini stampati (48,31 MPa), che diminuisce con i cicli successivi, indice di una perdita delle prestazioni meccaniche e della natura viscoelastica del materiale.

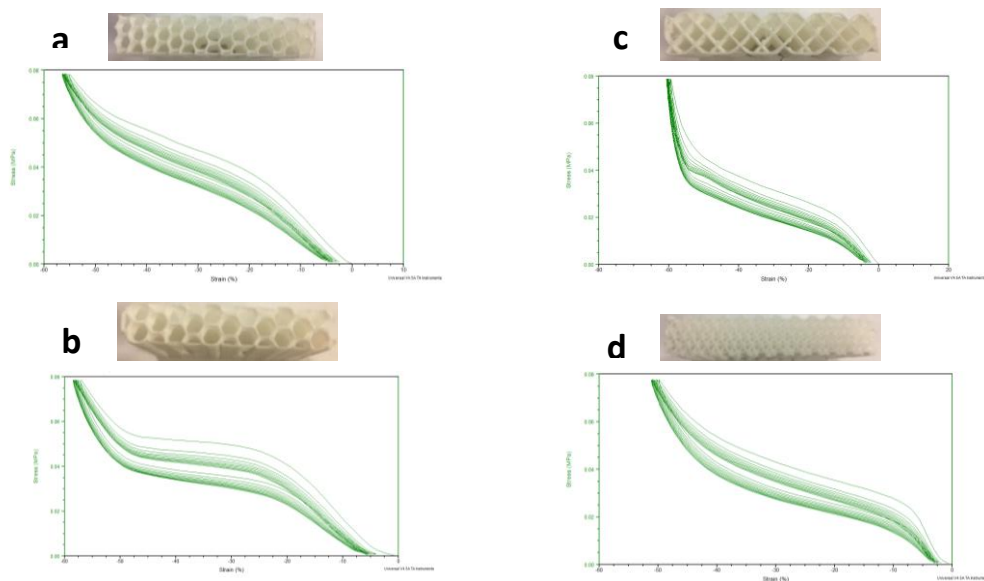


Figura 58 Curve stress-strain del TPU80-FAH (a), TPU80-FUH (b), TPU80-G (c) e TPU80-TV (d).

Tabella 10 Modulo elastico, stress al 40% di deformazione in compressione ed espansione e isteresi del TPU80-FAH, TPU80-FUH, TPU80-G e TPU80-TV.

Sample	Ciclo	Modulo elastico (MPa)	Stress40% compression (KPa)	Stress40% espansion (KPa)	Isteresi (KJ/m ³)
TPU80-FAH	1	22,19	55,55	45,63	4,4956
	5	19,71	49,06	42,16	2,8881
	10	18,82	47,07	40,55	2,6975
TPU80-FUH	1	26,32	51,76	38,4	6,052
	5	22,93	43,82	35,29	3,8117
	10	22,34	41,88	33,99	3,5521
TPU80-G	1	19,92	37,5	28,2	5,0589
	5	17,68	31,42	25,4	2,9642
	10	16,3	29,7	24,07	2,7171
TPU80-TV	1	48,31	53,74	42,93	4,5523
	5	36,35	47,95	39,51	3,0546
	10	32,29	45,75	37,59	2,8775

Tenendo conto degli andamenti delle curve *stress-strain*, dei moduli elastici e degli *stress* al 40% di deformazione in compressione e in espansione dei vari campioni stampati, il provino

che ha mostrato le caratteristiche più simili a quelle attualmente registrate nei fondelli che fanno uso di materiali tradizionali è TPU80-R0-90-45, come appare chiaramente in *figura 59*, dove le curve ottenute nelle prove cicliche di quest'ultimo sono messe a confronto con le prestazioni in compressione dell'inserto di fondello analizzato.

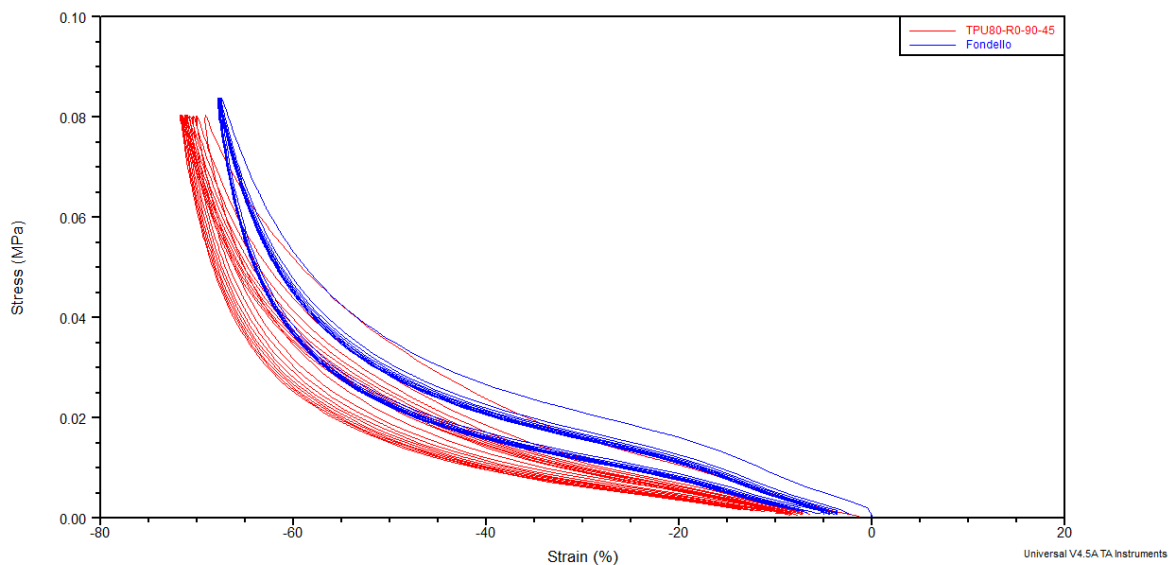


Figura 59 Curve stress-strain di un fondello (curva blu) e del TPU80-R0-90-45 (curva rossa).

Dalla *figura 59* si può osservare che il fondello e il provino stampato 3D presentano profili simili in compressione ed espansione. Dalla *tabella 11* si può notare che i valori di isteresi per i due campioni analizzati sono pressoché simili, raggiungendo il valore massimo di $6,0279 \text{ KJ/m}^3$ per il fondello e di $6,2171 \text{ KJ/m}^3$ per il TPU80-R0-90-45 nel primo ciclo. Nei cicli successivi, tali valori diminuiscono e si mantengono circa costanti per entrambi i campioni. Si possono invece notare differenze nei valori di *stress* al 40% sia in compressione che in espansione. In particolare, per il fondello la discrepanza tra i valori del primo, quinto e decimo ciclo risulta più piccola rispetto a quella riscontrata in tutti i tappetini, compreso il TPU80-R0-90-45. Tale fenomeno, come già evidenziato, è più accentuato tra il primo ciclo e quelli successivi, come conseguenza di un minor ritorno elastico. Per quanto riguarda il modulo elastico, nonostante i diversi valori riportati per il fondello e il provino stampato, in entrambi i casi risulta pressoché costante in tutti i cicli effettuati.

Tabella 11 Modulo elastico, stress al 40% di deformazione in compressione ed espansione e isteresi del fondello e del TPU80-R0-90-45.

Sample	Ciclo	Modulo elastico (MPa)	Stress40% compression (KPa)	Stress40% expansion (KPa)	Isteresi (KJ/m ³)
Fondello	1	6,667	26,77	17,17	6,0279
	5	6,128	21,4	16,11	3,264
	10	6,009	20,69	15,76	3,0341
TPU80-R0-90-45	1	4,789	23,9	13,09	6,2171
	5	4,744	15,9	10,73	3,4528
	10	4,477	14,2	9,63	3,2205

Attraverso i dati ottenuti, il TPU80-R0-90-45 è risultato il campione più promettente. Di conseguenza sono stati stampati in 3D due inserti del fondello, utilizzando il TPU80 con il 15% di *infill*, geometria rettilinea e angoli di deposizione 0°, 90°, 45° e -45°. Uno di questi è stato stampato creando un bordo esterno contenitivo più resistente, ovvero il contorno, mentre l'altro non presenta questa caratteristica. In *figura 60* sono visibili i due tipi di inserti stampati.

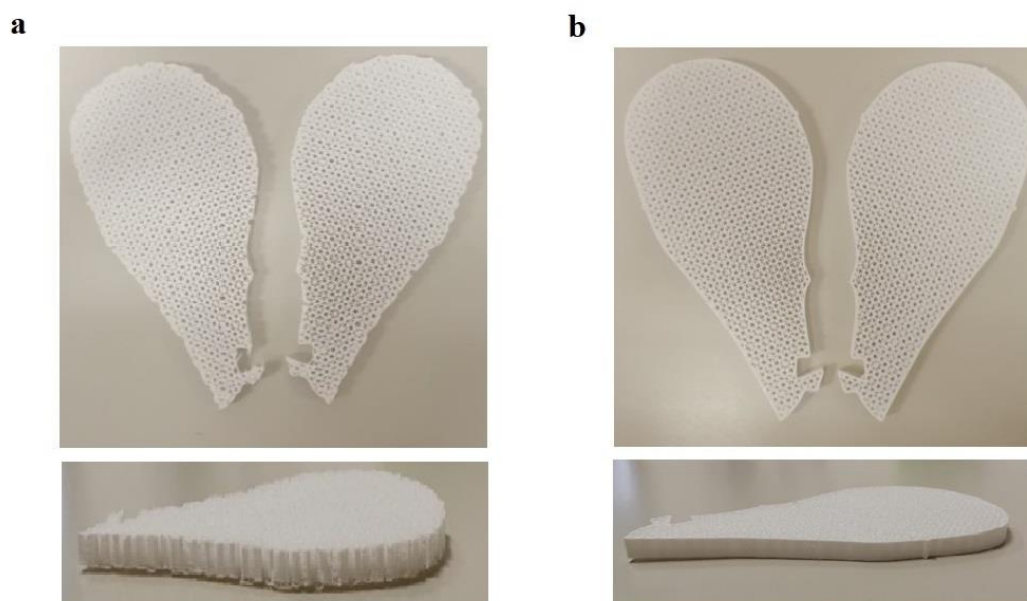


Figura 60 Insetto del fondello stampato il 3D senza contorno (a) e con il contorno (b).

I due inserti sono stati inviati all'azienda per testarne le diverse proprietà. È tutt'ora in corso la verifica delle performance. Un primo test di utilizzo ha dimostrato una buona sensazione da parte dell'atleta, benché sia richiesta una superficie meno scabra.

3.2 Materiali innovativi

Per espandere il campo di utilizzo della *Fused Deposition Modeling*, è stato sviluppato un materiale nanocomposito, rinforzando l'elastomero termoplastico poliuretanico con il grafene. Come già evidenziato, il grafene non solo migliora le proprietà termiche della matrice polimerica, ma tende a diminuire il coefficiente di espansione termica degli stampati e migliora la loro stabilità se sottoposti a carichi di lunga durata ⁴⁴.

È stato utilizzato il poliuretano avente Shore A più basso, ovvero il TPU63, precedentemente sfruttato per la produzione degli inserti dei fondelli, con lo scopo di migliorarne le proprietà termiche e meccaniche. Affinché il grafene possa agire come rinforzo, i foglietti devono essere separati e ben dispersi nella matrice. Per tale motivo è stato necessario inizialmente agitare e sonicare la dispersione di grafene in tetraidrofurano (THF) che solo successivamente è stata aggiunta all'elastomero termoplastico solubilizzato nello stesso solvente. Tale sequenza è stata selezionata per una migliore omogeneizzazione del grafene, disperso in un volume di soli 10 ml, all'interno della matrice elastomerica, solubilizzata in volumi molto maggiori. La miscelazione è stata, poi, ottimizzata tramite agitazione e successiva sonicazione.

È stato scelto il THF come solvente per l'elevata solubilità del polimero in esso e, soprattutto per la bassa temperatura di ebollizione ($T_{eb}=66^{\circ}\text{C}$), così da facilitare l'allontanamento una volta ottenuto il materiale rinforzato.

Il rinforzo è stato eseguito partendo da una concentrazione di grafene molto bassa pari a 500 ppm. Il materiale nanocomposito è stato prodotto in pellet e successivamente estruso per ottenerlo sotto forma di filamento utilizzabile per l'*Additive Manufacturing*.

Dopo aver ottenuto il materiale nanocomposito, denominato TPU-grafene, è stata effettuata la caratterizzazione di esso e confrontata con il TPU63 vergine, in modo da osservare gli effetti dell'aggiunta di grafene all'elastomero. Lo studio delle proprietà di tale materiale è stato condotto attraverso analisi termiche e meccaniche.

Caratterizzazione termica

Le proprietà termiche sono state studiate tramite analisi termogravimetrica e successivamente tramite calorimetria a scansione differenziale. Le analisi sono state condotte inizialmente sui pellet di TPU-grafene ottenuti e successivamente sul filamento in modo da valutare l'effetto del processo di estrusione sulle proprietà termiche del materiale

La TGA condotta sui pellet di TPU-grafene è stata eseguita per assicurarsi che il campione fosse totalmente secco prima della lavorazione per estrusione, in quanto anche piccole quantità di acqua o di solvente residuo potrebbero danneggiare il materiale per idrolisi. Successivamente è stata eseguita la TGA sul filamento di TPU-grafene, che non ha mostrato differenze rispetto ai pellet. Questo comportamento supporta l'ipotesi che il materiale di partenza fosse completamente secco e quindi non abbia subito danneggiamenti durante la successiva estrusione. Dalla *Figura 61* si può osservare la decomposizione termica del filamento di TPU-grafene, che avviene attraverso due step significativi. Di fatti dalla derivata della curva termogravimetrica (DTG), si ottiene un picco di degradazione a 288 °C (T_{d1}) e un altro a 387 °C (T_{d2}) con due spalle che si trovano a 214 °C e 355 °C rispettivamente. La presenza dei due step è legata al diverso comportamento di decomposizione dei legami uretanici nel segmento *hard* e dei polioli nel segmento *soft*⁵⁴. Generalmente il segmento *hard* degrada a temperature inferiori rispetto al segmento *soft*⁵⁵, quindi a 288°C si può assumere che ci sia la degradazione del dominio *hard* e a 387°C del dominio *soft*. A temperature più alte della T_{d2} , a circa 550°C, si forma un residuo di carbonio amorfo pari al 5% in peso che in atmosfera inerte non degrada. In presenza di aria, di fatti, si osserva un ulteriore perdita di peso, come conseguenza della termossidazione di tale residuo carbonioso. La curva termogravimetrica, però, anche in presenza di O₂, non arriva allo 0% in peso, ma permane un 2% in peso che può essere legato a cariche inorganiche presenti nel filamento.

Tale curva può essere confrontata con la TGA del filamento di TPU63 vergine, per verificare l'influenza del grafene sulla stabilità termica del poliuretano termoplastico. Di fatti in *Figura 61* è possibile osservare anche la curva termogravimetrica del TPU63. Essa mostra una piccola perdita di peso a 157°C (0,5%) legata alla presenza di acqua nel filamento, una T_{d1} a 333°C e una T_{d2} a 412°C. Come si evince dalle curve termogravimetriche, la presenza di 0,05% in peso di grafene migliora la stabilità termica del filamento. Infatti la temperatura di inizio decomposizione, per il TPU63 è a 270°C, mentre per il TPU-grafene si trova a 286 °C. Tale fenomeno può essere legato all'elevata conducibilità termica del grafene, che consente un trasferimento di calore efficace, evitando il surriscaldamento locale dei domini *hard*⁵⁵.

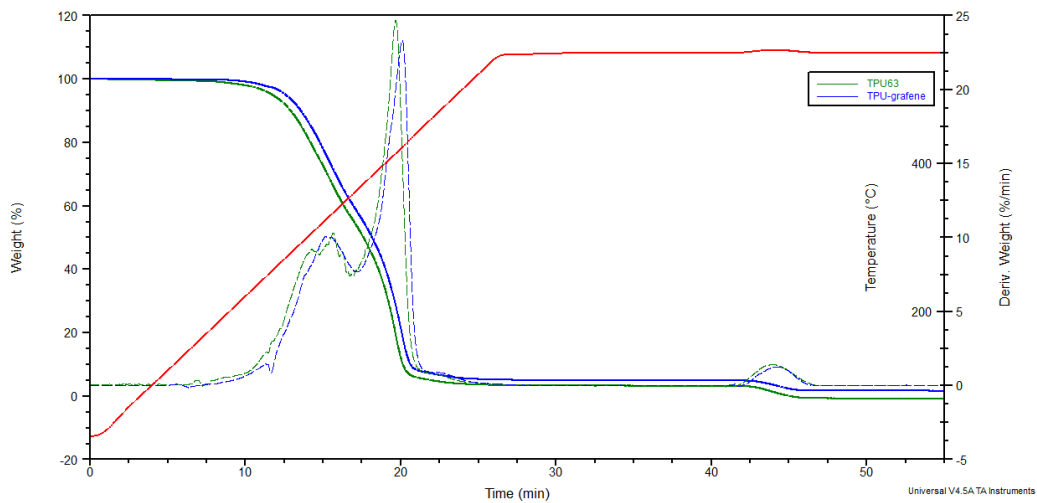


Figura 61 Curve termogravimetriche del TPU63 (curva verde) e del TPU-grafene (curva blu) con rampa di temperatura (curva rossa).

Dall'analisi termogravimetrica eseguita sui pellet non è stata osservata una significativa perdita di peso a circa 100°C, di conseguenza è stato possibile effettuare l'analisi calorimetrica a scansione differenziale. La prova è stata condotta prima sui pellet e poi sul filamento di TPU-grafene, sottoponendo tutti i campioni a tre *scan*, due di riscaldamento e uno di raffreddamento, da -75 °C a 250 °C, con rampe di temperatura di 20°C/min. Si può notare dalla *figura 62* che i pellet di TPU-grafene presentano nel primo ciclo di riscaldamento una transizione a gradino attribuibile alla temperatura di transizione vetrosa e due transizioni endotermiche. La prima a circa 56 °C rappresenta un rilassamento entalpico derivante da stress accumulati dal materiale durante le lavorazioni, mentre la seconda transizione a 137 °C è legata alla temperatura di fusione della fase *hard* cristallina del materiale. Nel terzo *scan* (*figura 63*), invece, è visibile la transizione vetrosa a -43 °C e la fusione del materiale a 155 °C. Inoltre si può osservare in *tabella 12* che la temperatura di transizione vetrosa nei due riscaldamenti non varia, mentre la temperatura di fusione risulta differente, come conseguenza del fatto che durante il ciclo di raffreddamento il campione raggiunge un grado di cristallinità più elevato. Il filamento di TPU-grafene, sottoposto alla stessa analisi, ha riportato anch'esso nel primo ciclo riscaldamento una transizione a gradino a -45 °C e due transizioni endotermiche a 70 °C e 150 °C, mentre nel secondo ciclo di riscaldamento solo la transizione a gradino e una transizione endotermica. I valori di tali temperature risultano uguali tra il primo e il terzo *scan* (*tabella 12*). Dal confronto tra il primo *scan* del filamento con quello dei pellet (*figura 62*) si possono notare differenze nella transizione endotermica, che risulta meno accentuata nel filamento. Ciò può essere correlato al processo di formatura alla quale è sottoposto il materiale per ottenerlo sotto forma

di filamento, che in questo caso ha influenzato l'organizzazione della fase *hard* cristallina del TPU, in particolare durante l'estrusione il materiale è stato sottoposto ad un rapido raffreddamento e di conseguenza non ha avuto il tempo di cristallizzare.

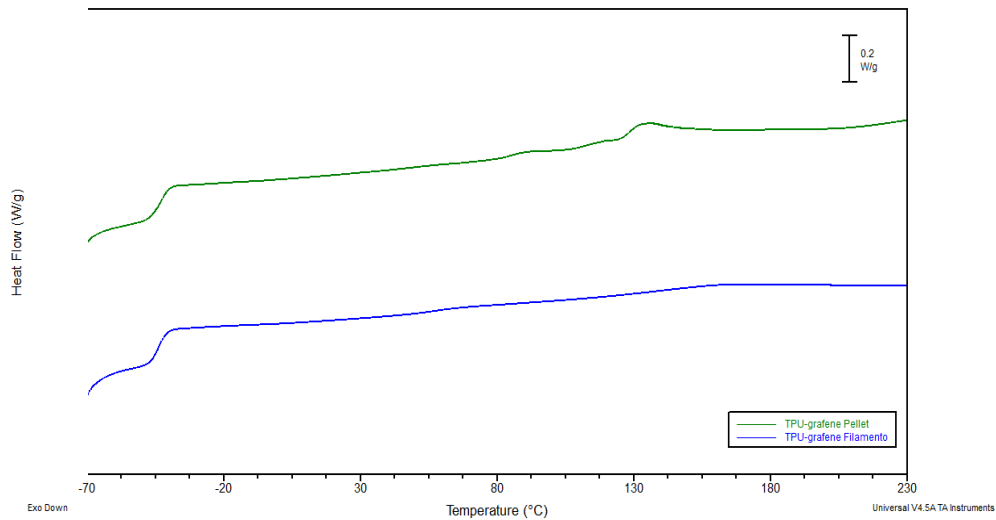


Figura 62 Termogramma del primo ciclo di riscaldamento dei pellet di TPU-grafene (curva verde) e del filamento di TPU-grafene (curva blu).

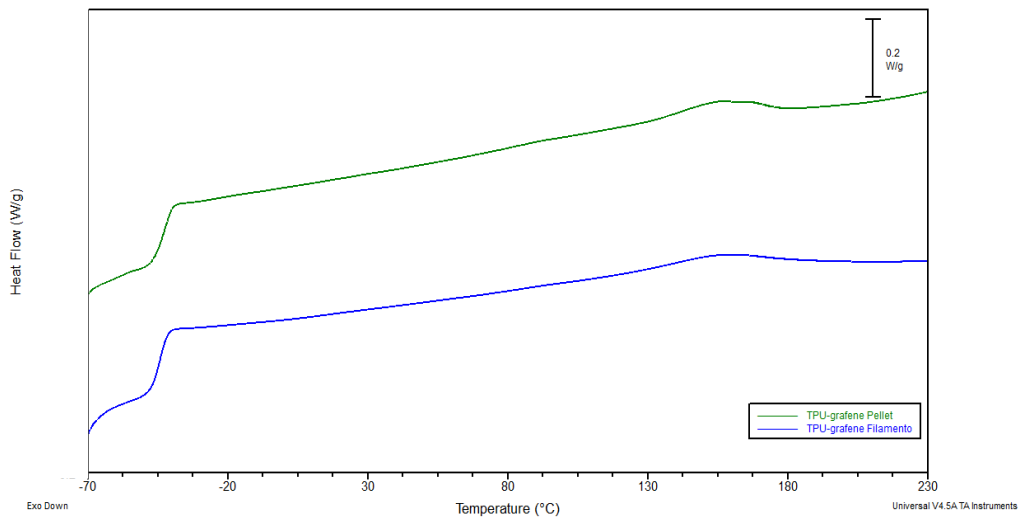


Figura 63 Termogramma secondo ciclo di riscaldamento dei pellet di TPU-grafene (curva verde) e del filamento di TPU-grafene (curva blu).

Il termogramma del filamento TPU-grafene è stato confrontato con il TPU63 vergine. In figura 64 viene riportato il secondo ciclo di riscaldamento di entrambi i materiali, per valutarne le proprietà, dopo aver annullato la diversa storia termica dei materiali con il primo riscaldamento.

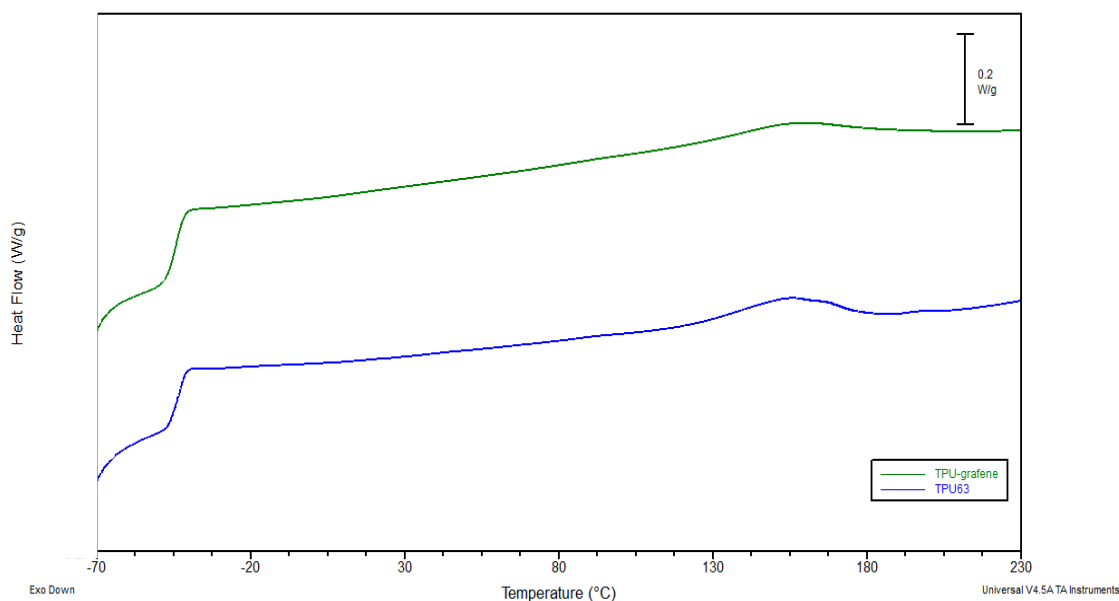


Figura 64 Termogramma del secondo ciclo di riscaldamento del TPU63 (curva blu) e TPU-grafene (curva verde).

I termogrammi di entrambi i filamenti sono caratterizzati dalla transizione a gradino relativa alla temperatura di transizione vetrosa a -44°C e una transizione endotermica relativa alla fusione a 154°C per il TPU-grafene e a 151°C per il TPU63 (tabella 12). Quindi con l'aggiunta di 500 ppm di grafene, si ha un leggero incremento della stabilità termica dei cristalliti, che fondono a temperature leggermente più elevate. Tale evidenza è minima e si può spiegare con un contenuto piuttosto basso di grafene (0,05% in peso nella matrice poliuretanic) ma comunque sufficiente ad apportare modifiche alle proprietà termiche del materiale.

Tabella 12 Dati relativi alle analisi calorimetriche dei pellet di TPU-grafene, del filamento di TPU-grafene e del filamento di TPU63.

SAMPLE	1° HEATING			2° HEATING		
	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)
Pellet TPU/grafene	-44 ± 1	137 ± 7	$8,11 \pm 0,41$	-43 ± 0	155 ± 1	$7,28 \pm 0,42$
Filamento TPU/grafene	-45 ± 1	150 ± 8	$4,39 \pm 1,86$	-44 ± 1	154 ± 1	$7,97 \pm 0,2$
Filamento TPU63	-45 ± 1	158 ± 7	$4,35 \pm 1,54$	-44 ± 0	151 ± 1	$7,43 \pm 0,13$

Con il calorimetro a scansione differenziale è stato anche possibile misurare la capacità termica del filamento di TPU-grafene. In particolare, è stato valutato il valore di C_p a 35°C del campione in analisi e confrontato con quello del TPU63 vergine. Il TPU-grafene dovrebbe mostrare una capacità termica più bassa rispetto al TPU63. Tale fenomeno è legato al fatto che la capacità termica esprime la quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di un materiale di

1 °C. Quindi rappresenta l'attitudine del campione analizzato ad assorbire calore. Mentre la conduttività termica indica la quantità di calore che attraversa un corpo sottoposto ad un incremento termico di 1 °C. Tenendo conto che il grafene è un conduttore termico perfetto, quando lo si aggiunge ad una matrice elastomerica, la conducibilità termica di quest'ultima dovrebbe aumentare, apportando una maggiore conduzione di calore. La conseguenza di ciò è che un materiale rinforzato con grafene necessita di una minore quantità di calore per innalzare la sua temperatura di 1°C, rispetto al materiale vergine e quindi la capacità termica diminuisce. Tuttavia, si può osservare in *Figura 65* e in *tabella 13* che la piccola quantità di grafene aggiunta (0,05%) non comporta variazioni significative alla capacità termica del poliuretano, ma eseguendo più prove, i campioni hanno riportato valori pressoché simili, pari a $1,543 \pm 0,03$ J/g°C per il TPU63 e $1,526 \pm 0,145$ J/g°C per il TPU-grafene. Si può, inoltre, notare che la deviazione standard del TPU-grafene è più grande di un ordine di grandezza rispetto a quella del TPU63, causata probabilmente da una non perfetta omogeneizzazione del materiale composito.

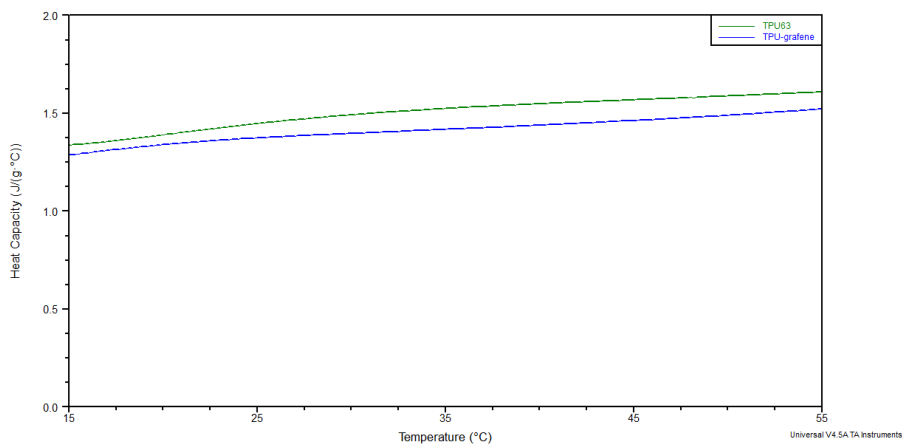


Figura 65 Termogrammi relativi alla capacità termica del TPU-grafene (curva blu) e TPU63 (curva verde).

Tabella 13 Valori di capacità termica a pressione costante del TPU63 e TPU-grafene.

Sample	Cp _{35°C} (J/g °C)
TPU63	$1,543 \pm 0,03$
TPU-grafene	$1,526 \pm 0,145$

Una proprietà termica fondamentale dei materiali per *Additive Manufacturing* è il coefficiente espansione termica (CTE). Lo studio di questa proprietà è stato effettuato con l'utilizzo

dell'analizzatore dinamico meccanico nella modalità termomeccanica (TMA). Perciò la variazione dimensionale subita dal campione caricato con grafene è stata confrontata con quella del poliuretano termoplastico non rinforzato. In *figura 66* si possono osservare le curve relative alla variazione della lunghezza dei campioni (dL) in funzione della temperatura e il valore del coefficiente di espansione termica, definito α , dipendente dalla derivata prima dL/dT . Sono state effettuate tre ripetizioni per ogni campione e sono stati riportati i valori di α a più temperature (*Tabella 14*). L'aggiunta di una carica, come il grafene, dovrebbe diminuire il coefficiente di espansione termica del materiale, aumentandone, quindi, la stabilità dimensionale. Tuttavia, si nota che il TPU63 assume valori di CTE pressoché simili al TPU-grafene, a basse temperature, mentre questi valori tendono a divergere all'aumentare di queste. Quantità limitate di grafene hanno dunque un effetto anche sul CTE dell'elastomero termoplastico.

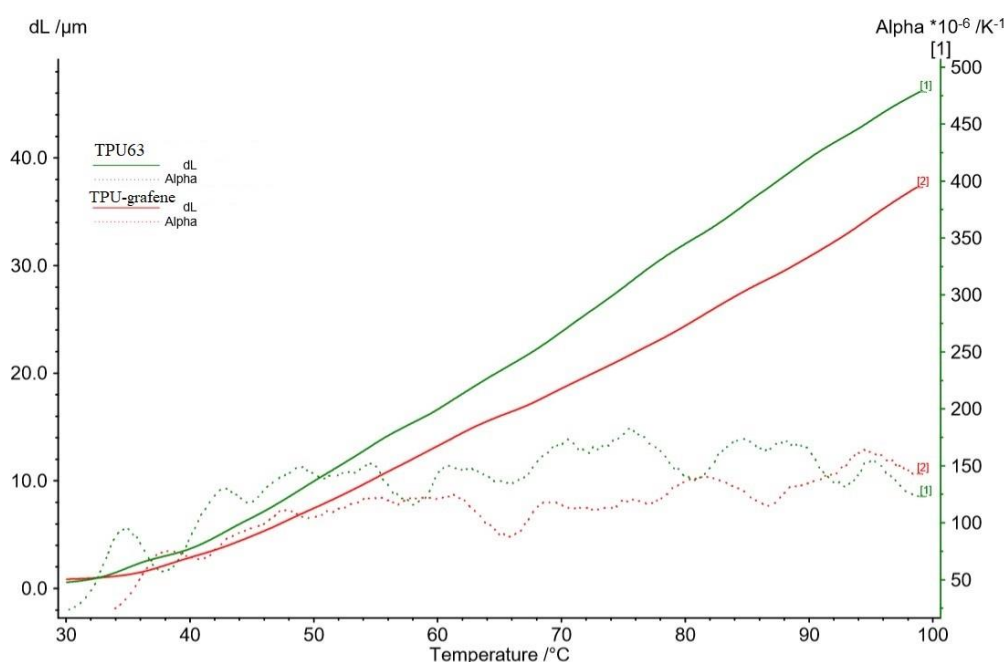


Figura 66 Variazione dimensionale del TPU63 (curva verde) e TPU-grafene (curva rossa) in funzione della temperatura.

Tabella 14 Coefficiente di espansione termica del TPU63 e TPU-grafene a 40°C, 60°C e 80°C.

Sample	$\alpha * 10^{-6} (1/^{\circ}C)$		
	40°C	60°C	80°C
TPU63	76,73 ± 19,39	136,32 ± 21,48	164,6 ± 20,59
TPU-grafene	75,62 ± 7,7	130,3 ± 12,05	158,86 ± 33,7

Caratterizzazione meccanica

Le proprietà meccaniche del materiale composito sono state studiate attraverso prove dinamiche meccaniche utilizzando uno strumento DMA e prove di trazione con il dinamometro.

In DMA è stato possibile osservare la variazione del modulo elastico in prossimità della temperatura di transizione vetrosa e il relativo rilassamento sia del TPU-grafene che del TPU63. Per effettuare tali prove sono stati utilizzati provini stampati mediante *Additive Manufacturing* di dimensioni 25x5x3 mm. L'analisi è stata effettuata in trazione partendo da una temperatura inferiore alla temperatura di transizione vetrosa. In *figura 67* si può osservare la caduta del modulo conservativo (E^I) di entrambi i campioni in funzione della temperatura. Si può notare che il modulo a -100°C del TPU-grafene risulta pari a $2833,67 \pm 71$ MPa, ovvero più alto rispetto a quello ottenuto con il TPU63 ($2661,67 \pm 101,85$ MPa). Tale fenomeno si ricollega all'aggiunta del grafene che agisce da rinforzo. Quest'ultimo, essendo più rigido della matrice elastomerica nella quale è disperso, conferisce maggiore rigidità al composito. Si può osservare, inoltre, la caduta del modulo in prossimità della temperatura di transizione vetrosa, dove il materiale passa dallo stato vetroso allo stato gommoso. La caduta improvvisa è generata dal rilassamento viscoelastico, ovvero lo sblocco delle rotazioni della catena macromolecolare principale, che dal punto di vista macroscopico provoca con un rammollimento del materiale. È stata presa in considerazione la temperatura alla quale inizia la caduta del modulo, chiamata T_{onset} , e per entrambi i materiali si osserva un valore pari a -66°C . La temperatura alla quale si manifesta il rilassamento del materiale è visibile tramite il grafico del fattore di dissipazione ($\tan\delta$) in funzione della temperatura (*figura 68*). Il picco di rilassamento si trova per entrambi i materiali ad una temperatura pari a -47°C , che rappresenta la temperatura di transizione vetrosa tipica del materiale. Dal grafico e dalla *tabella 15* si nota, inoltre, che il valore di $\tan\delta$ nel picco di rilassamento si abbassa da 0,8 a 0,73 aggiungendo 500 ppm di grafene. Tale differenza suggerisce un irrigidimento del materiale caricato con l'additivo carbonioso. Ne consegue un leggero calo delle proprietà smorzanti del materiale rinforzato⁵⁶, e quindi di comportamento visco-elastico, ricordando che l'effetto smorzante è legato alla capacità che possiede il materiale di dissipare energia. La conseguenza di ciò è che l'aggiunta di grafene causa una diminuzione del modulo dissipativo (E^{II}) nel materiale elastomerico.

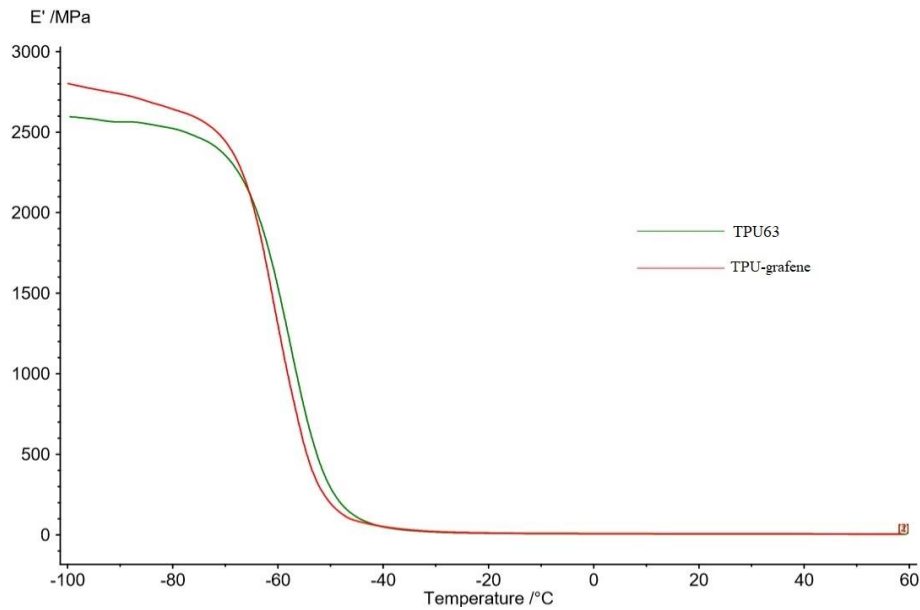


Figura 67 Modulo conservativo (E') in funzione della temperatura del provino di TPU63 (curva verde) e TPU-grafene (curva rossa).

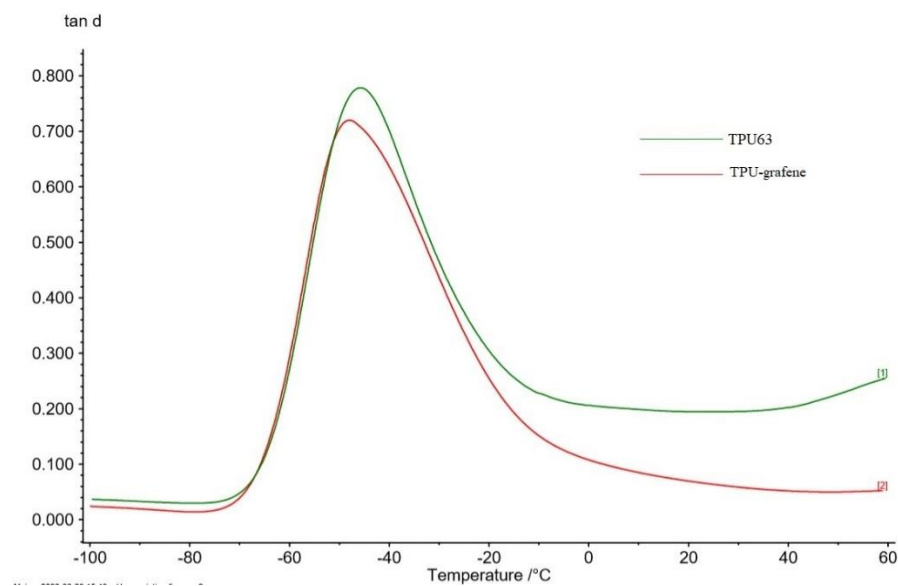


Figura 68 Fattore di dissipazione ($\tan\delta$) in funzione della temperatura del provino di TPU63 (curva verde) e TPU-grafene (curva rossa).

Tabella 15 Dati dell'analisi dinamico meccanica sui provini di TPU63 e TPU-grafene.

Sample	$E'_{-100^\circ\text{C}}$ (Mpa)	Onset ($^\circ\text{C}$)	Picco $\tan\delta$ ($^\circ\text{C}$)	$\tan\delta$
TPU63	$2661,67 \pm 101,85$	-66 ± 1	-47 ± 0	$0,8 \pm 0,01$
TPU-grafene	$2833,67 \pm 71$	-66 ± 1	-47 ± 2	$0,73 \pm 0,01$

Inoltre, sono state eseguite prove di trazione con l'utilizzo del dinamometro seguendo la norma ISO37 tipo II. Per le misure sono stati stampati provini ad osso di cane con il TPU63 e il TPU-grafene con angolo di deposizione a 0° e 90° , per poter studiare anche il comportamento

anisotropo dei manufatti. Di fatti i provini con angolo di deposizione a 0° , sono stati sottoposti a trazione lungo la stessa direzione di deposizione, mentre quelli a 90° hanno subito uno sforzo in direzione perpendicolare rispetto alla deposizione dei layer durante la stampa permettendo di valutare la qualità di adesione tra i layer. Nelle prove di trazione è stato valutato il modulo elastico (E), il carico massimo (σ_{\max}), il carico a rottura (σ_{break}) e l'elongazione a rottura (ϵ_{break}). In *figura 69* sono visibili le curve *stress-strain* delle prove di trazione dei provini stampati con angolo di deposizione di 0° . Entrambi i campioni arrivano al limite massimo di deformazione consentito dallo strumento senza arrivare a rottura. Si può notare in entrambe le curve una prima zona lineare in cui lo stress applicato e la deformazione risultano direttamente proporzionali. In tale zona, definita di deformazione elastica, è stato determinato il modulo di Young di entrambi i materiali. Dalla *tabella 16* si può notare che il provino di TPU-grafene presenta un modulo elastico di $3,81 \pm 0,13$ MPa, più elevato del campione di TPU63. Ciò significa che con solo 500 ppm di grafene, il materiale sotto trazione risulta più rigido. L'effetto rinforzante del grafene è evidenziato anche dal valore del carico massimo sostenuto dai provini. Di fatti nel provino di TPU-grafene il carico massimo risulta più alto, con un valore di $12,69 \pm 0,67$ MPa, rispetto al TPU63, in cui lo stress applicato arriva a $8,99 \pm 1,13$ MPa. Inoltre, in entrambe le curve si può osservare un parziale cedimento dei provini prima di raggiungere la massima deformazione causato da difetti di stampa. In particolare, tale effetto può essere collegato ad una non perfetta adesione dei vari layer tra loro lasciando dei vuoti. Anche in questo caso il cedimento per lo stampato di TPU-grafene si verifica a carichi e deformazioni maggiori rispetto al TPU63. Si può ipotizzare, quindi, che il rinforzo con grafene possa apportare miglioramenti alla stampa, favorendo una maggiore adesione tra i *layer*. Per i provini stampati in direzione 0° , a causa della mancata rottura, è stato determinato il ritorno elastico dopo 30 minuti dal termine della prova di trazione. In questo caso i due campioni hanno presentano un ritorno elastico pressoché identico del 69% circa. Di conseguenza le capacità elastiche del poliuretano termoplastico non risultano influenzate negativamente dallo 0,05% di grafene aggiunto.

Differentemente dai provini stampati a 0° , i provini con angolo di deposizione di 90° arrivano a rottura (*Figura 70*) a conferma del fatto che l'adesione tra i *layer* costituisce un punto di debolezza degli stampati. Di fatti, prendendo come esempio il TPU-grafene, il provino stampato a 0° presenta un carico massimo di $12,69 \pm 0,67$ MPa, mentre quello stampato a 90° arriva ad uno stress massimo di circa la metà del precedente, pari a $6,83 \pm 0,53$ MPa. Anche in questo caso, il provino rinforzato con grafene presenta un modulo di Young più elevato, un carico a rottura più elevato e soprattutto un'elongazione a rottura molto maggiore rispetto al TPU63

(tabella 16). La deformazione a rottura è un parametro che può indicare l'efficienza del rinforzo di un elastomero, in quanto il rinforzo è in grado di irrigidire l'elastomero ma mantenendo, o addirittura aumentando come nel caso del grafene, il campo di deformazione. Quindi con l'aggiunta di soli 500 ppm di grafene, il materiale risulta più rigido e più resistente, raggiungendo valori di *stress* e *strain* a rottura molto più alti del materiale vergine.

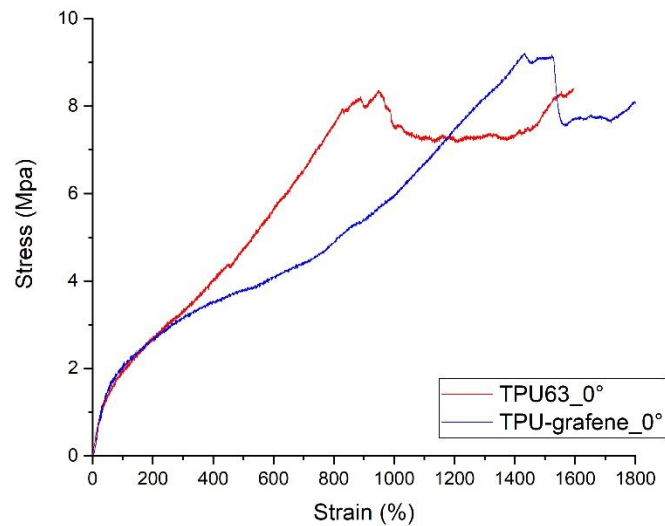


Figura 69 Curve stress-strain dei provini ad osso di cane del TPU63 (curva rossa) e TPU-grafene (curva blu) con angolo di deposizione di 0°.

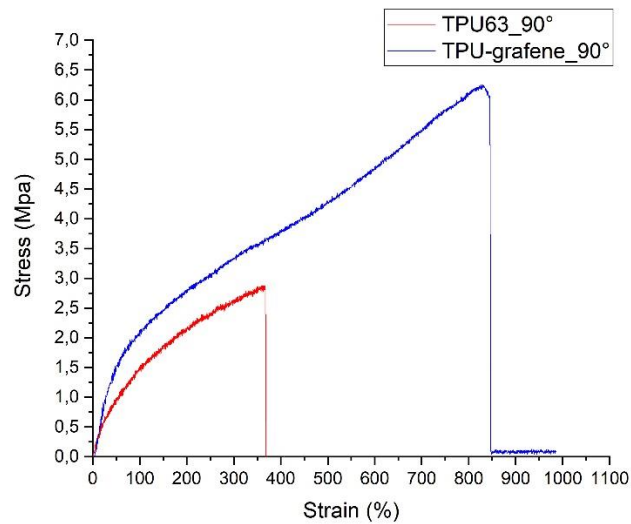


Figura 70 Curve stress-strain dei provini ad osso di cane del TPU63 (curva rossa) e TPU-grafene (curva blu) con angolo di deposizione di 90°.

Tabella 16 Dati relativi alle prove di trazione dei provini ad osso di cane del TPU63 e del TPU-grafene.

Campioni	Modulo elastico (MPa)	σ_{max} (Mpa)	σ_{break} (Mpa)	ϵ_{break} (%)	Recupero elastico (%)
TPU63_0°	2,54 ± 0,14	8,99 ± 1,13	---	---	69,93 ± 0,07
TPU-grafene_0°	3,81 ± 0,13	12,69 ± 0,67	---	---	69,72 ± 0,55
TPU63_90°	2,45 ± 0,19	2,65 ± 0,21	2,65 ± 0,21	336,82 ± 32,6	---
TPU-grafene_90°	3,54 ± 0,34	6,83 ± 0,53	6,6 ± 0,53	940,41 ± 82,03	---

4. CONCLUSIONI

Il lavoro di ricerca svolto in questo elaborato di tesi è stato eseguito in collaborazione con l'azienda Cytech s.r.l., in seguito alla richiesta di progettazione e produzione di inserti per fondelli da ciclismo tramite *Additive Manufacturing*. Per tale scopo sono stati utilizzati elastomeri termoplastici con differente Shore A sotto forma di filamenti. I filamenti commerciali sono stati prima sottoposti ad un'analisi preliminare spettroscopica e termica. La prima ha mostrato per tutti i materiali assorbimenti all'infrarosso tipici di un poliuretano termoplastico caratterizzato da una fase *soft* alifatica a base di poliesteri e una fase *hard* composta dal metilendifenilisocianato (MDI), comunemente utilizzato per la produzione di TPU. Invece, la caratterizzazione termica effettuata tramite calorimetria a scansione differenziale (DSC) e analisi termogravimetrica (TGA) ha permesso di identificare le relative temperature di transizione vetrosa, di fusione e di degradazione dei filamenti. Tale analisi ha permesso di definire le temperature di estrusione da utilizzare durante il processo di stampa 3D, che devono essere indicativamente comprese fra 180-200°C e 260°C.

Per tale scopo sono stati inizialmente stampati provini di piccole dimensioni, sottoposti ad analisi calorimetrica e dinamico meccanica attraverso dieci cicli in compressione ed espansione. Da quest'ultima sono stati valutati il modulo elastico, lo stress in compressione ed espansione al 40% di deformazione e l'isteresi. In funzione dei risultati ottenuti e confrontati con quelli di una comune schiuma poliuretana, il TPU80-R0-90-45 è risultato il campione più promettente. Di conseguenza, sono stati stampati inserti di fondelli con i medesimi parametri di stampa e sono stati inviati all'azienda per ulteriori analisi. Le prestazioni di tali materiali devono essere ancora analizzate attraverso prove di compressione in cui viene sollecitata l'interna superficie dell'inserto per un tempo lungo, simulando la seduta di un ciclista durante lo svolgimento dello sport. Un primo test di utilizzo ha dimostrato una buona sensazione da parte dell'atleta, benchè sia richiesta una superficie meno scabra.

Un altro scopo di tale elaborato è stato quello di produrre un materiale innovativo per il 3D Printing. In particolare, è stato rinforzato il poliuretano termoplastico a Shore A 63 con 500 ppm di grafene. L'elastomero rinforzato è stato prodotto in forma di pellet e successivamente estruso. L'analisi termogravimetrica ha evidenziato un miglioramento nella stabilità termica del materiale rinforzato rispetto al materiale vergine, con una temperatura di inizio decomposizione a 286 °C. Le altre proprietà termiche, come temperatura di transizione vetrosa, temperatura di fusione, capacità termica e coefficiente di espansione termico, hanno mostrato differenze minime, ma migliorative in presenza di grafene, a causa della limitata di grafene aggiunto.

Lo studio delle proprietà meccaniche, invece, ha messo in luce differenze significative per il modulo elastico. In particolare, l'analisi dinamico meccanica in trazione ha mostrato un modulo elastico a -100°C più alto per il TPU-grafene rispetto al TPU63. Le prove di trazione tramite il dinamometro hanno mostrato un modulo e un carico massimo più elevati per i campioni di TPU-grafene stampati nella stessa direzione del carico applicato. Anche i campioni stampati in direzione perpendicolare hanno presentato una prestazione meccanica (modulo, carico massimo, carico a rottura e deformazione a rottura) migliore rispetto ai provini di TPU63.

Attraverso le prove di trazione, è stato possibile valutare pure l'anisotropia degli stampati 3D. Di fatti sono stati osservati valori di carico massimo circa il doppio per i provini stampati a 0° , con direzione parallela alla direzione di carico, rispetto a quelli stampati a 90° , come conseguenza del fatto che l'adesione dei vari layer comporta una minor resistenza degli stampati.

Dalle analisi effettuate è emerso, quindi, che con l'aggiunta di soli 500 ppm di grafene, il materiale risulta più stabile termicamente, più rigido e più resistente, raggiungendo valori di *stress* e *strain* a rottura molto più alti rispetto al TPU vergine. Nonostante ciò, per avere ulteriori miglioramenti, è necessario aumentare il contenuto di rinforzante nella matrice elastomerica.

5. PROCEDURA SPERIMENTALE

5.1 Produzione di manufatti dal comportamento elastico tramite stampa 3D

Per ottenere l'inserto del fondello tramite *Additive Manufacturing* sono stati utilizzati quattro filamenti di TPU di 1,75 mm di diametro a diversa durezza shore A (60, 70, 80 e 93). In particolare in questo lavoro è stato impiegato il TPU93, commercialmente chiamato FlexMark9 (TreeD Filaments, Italia), il TPU80, chiamato Filoflex 80 A (FiloAlfa, Italia), il TPU70, FlexMark7 (TreeD Filaments, Italia) e il TPU63, X60 Ultra-Flexible Filament (Diabase, USA).

La durezza nominale in Shore A dei quattro filamenti commerciali è stata confrontata con la durezza misurata su provini stampati in 3D. Tale misura è stata effettuata attraverso l'utilizzo del Durometro manuale Shore A modello HBA 100-0 caratterizzato da un penetratore di forma conica con angolo di 35°, valutando, in particolare, la profondità di penetrazione creata dall'applicazione di una forza (12,5 N circa).

Analisi spettroscopica

Per la caratterizzazione spettroscopica dei filamenti è stato impiegato uno spettrofotometro Alpha (Bruker, Germania) con cristallo in diamante. Prima di procedere con l'analisi, è stata pulita la superficie del cristallo ATR con un panno inumidito di isopropanolo e poi è stata effettuata la misura posizionando il filamento sul cristallo eseguendo l'analisi con 64 scan.

Analisi termica

Le proprietà termiche dei filamenti commerciali, degli stampati e del materiale innovativo in forma di pellet e sotto forma di filamento sono state valutate utilizzando il calorimetro a scansione differenziale DSC Q2000 (TA Instrument, USA) collegato al sistema di raffreddamento RCS. Tutti i campioni sono stati sottoposti ad un primo ciclo di riscaldamento da -75°C a 250 °C, un secondo ciclo di raffreddamento fino a -75 °C e un terzo ciclo di riscaldamento fino a 250°C. Tutti i cicli sono stati effettuati con una rampa di temperatura di 20°C/min. Le analisi sono state eseguite su una quantità di campioni pari a 3-4 mg, pesate tramite bilancia analitica, e poste all'interno di un pan di alluminio chiuso, che viene caricato nell'alloggiamento dedicato dello strumento, dove un autocampionatore lo preleva e lo posiziona all'interno della cella d'analisi, insieme al pan di riferimento.

È stata condotta l'analisi termogravimetrica con TGA modello Q600 (TA Instrument, USA) per determinare la temperatura di decomposizione e la corrispondente stabilità termica dei diversi materiali utilizzati, ovvero dei filamenti commerciali di TPU, dei pellet di TPU-grafene

e del relativo filamento estruso. L'analisi è stata condotta attraverso una rampa di temperatura di 10°C/min fino a 550 °C in ambiente inerte (N₂), e un'isoterma di 30 minuti a 550°C in ambiente ossidante (N₂/O₂). I singoli campioni sono stati inseriti in un crogiolo di platino posto all'interno della termobilancia insieme al crogiolo di riferimento.

3D Printing

Per la stampa dei vari tappetini e degli inserti dei fondelli è stata utilizzata la Mustang M400 (Fig.71). Prima di ogni stampa, è stata applicata della lacca commerciale per capelli sul piano per favorire l'adesione del materiale sulla piattaforma. Successivamente tale piano è stato più volte lavato con acqua per rimuovere lo strato di lacca formatosi. Sono stati stampati provini di dimensione 5x5x1 cm. La creazione del modello digitale 3D dei provini e dell'inserto del fondello è stata fatta tramite il software CAD Inventor e Simplify3D come programma di *slicing*.

I parametri sono stati leggermente variati tra un filamento e l'altro per ottimizzare la stampa (tabella 16). Tutti i provini stampati sono stati appoggiati su una base di due *layer*, chiamata *skirt*, con lo scopo di evitare il fenomeno del *warping* e quindi facilitare l'adesione del pezzo stampato sul piano.

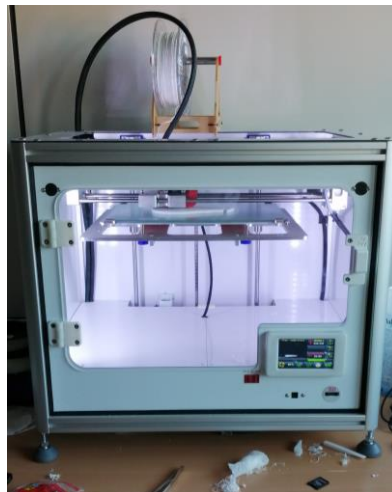


Figura 71 Mustang M400 3D Printer.

Tabella 16 Parametri di stampa.

Filamenti	moltiplicatore di estrusione	diametro estrusione (mm)	h layer (mm)	V _{stampa} (mm/min)	T _{estrusore} (°C)	T _{piatto} (°C)	V _{fan} (%)
TPU93	0,99	0,4	0,2	3000	230	50	70
TPU80	1,57	0,4	0,2	1500	210	50	70
TPU70	1,5	0,4	0,2	1000	220	60	70
TPU63	1,57	0,4	0,2	1500	215	70	70

Analisi meccanica

Le misure di sforzo e deformazione sono state eseguite con l'analizzatore dinamico meccanico Q800 (TA Instrument, USA) con gli aggraffaggi della geometria in compressione, caratterizzati da un probe di 15 mm di diametro. In tutte le prove è stato impostato un coefficiente di Poisson di 0,44, che deriva dalla media tra il coefficiente di un vetro polimerico e di una gomma, ed è comunemente accettato per i poliuretani termoplastici. Le prove sono state condotte in controllo di forza ad una temperatura costante di 35°C, applicando una rampa di forza di 18 N/min fino al 17,8 N, che corrisponde al valore limite strumentale, per la fase di compressione ed una rampa di forza alla stessa velocità fino a 0,1 N per l'espansione. Sono stati effettuati dieci cicli di compressione ed espansione, analizzando i valori di modulo elastico, *stress* al 40% di deformazione nel ciclo di carico e scarico e l'isteresi nel primo, quinto e decimo ciclo. Per l'analisi sono stati utilizzati direttamente i provini precedentemente tagliati, perché superavano la dimensione consentita all'interno della DMA. La grandezza dei campioni sottoposti al test meccanico è di circa 10x15 mm, misurata attraverso l'uso del calibro.

5.2 Materiali innovativi

Con lo scopo di produrre un materiale innovativo per l'*Additive Manufacturing* è stato rinforzato il poliuretano termoplastico a Shore A più basso, ovvero il TPU63. Il rinforzo è stato fatto con una concentrazione di grafene pari a 500 ppm. Per l'ottenimento del materiale composito, il TPU63 è stato, inizialmente, essiccato in stufa per un'ora a 105°C e poi solubilizzato in THF ad una concentrazione del 12% wt/v per 12 ore. La solubilizzazione è stata completata su piastra ad una temperatura di 50 °C per due ore (*Fig.72 a*).

Inizialmente il grafene è stato disperso in 10 ml di THF (*Fig.72 b*). La dispersione è stata mantenuta per mezz'ora in agitazione su piastra e successivamente sonicata tramite *bath sonicator* per 45 minuti e *tip sonicator* per 50 minuti, in modo da rompere gli aggregati di grafene. È stato utilizzato, in particolare, il microtip con *amplitude* al 30%, *pulse on* di 5 secondi

e *pulse off* di 2 secondi. Per evitare il surriscaldamento durante la sonicazione con il microtip, la dispersione è stata posta in un bagno di acqua e ghiaccio.

La dispersione è stata, poi, miscelata alla soluzione di TPU, mantenuta in agitazione per un'ora e mezza e sonicata per due ore tramite *tip sonicator* (tip con *amplitude* al 60%, *pulse on* di 5 secondi e *pulse off* di 2 secondi) per favorire la miscelazione. Anche in questo caso, la miscela durante la sonicazione è stata posta in un bagno di acqua e ghiaccio (Fig.72 c).

In seguito per allontanare il THF, la miscela è stata travasata in una piastra petri e riscaldata a 70-80°C. Completata l'evaporazione del solvente, il materiale ottenuto è stato essiccato in stufa a 105 °C e successivamente tagliato per ottenerlo sotto forma di pellet (Fig.72 d).

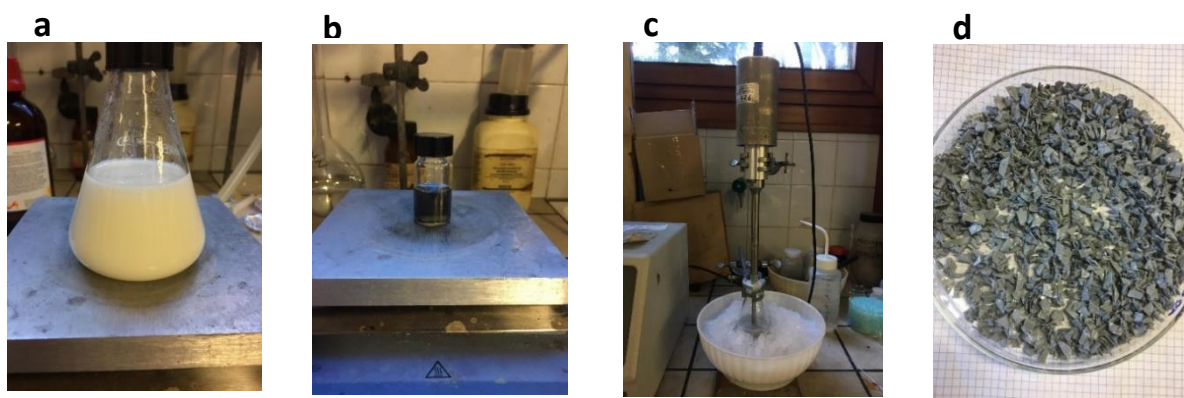


Figura 72 Soluzione di TPU63 in THF (a), dispersione di grafene in THF (b), sonicazione miscela TPU-grafene (c) e pellet di TPU-grafene (d).

I pellet di TPU-grafene sono stati estrusi per produrre il filamento utilizzabile per il *3D printing* previo essiccamento in stufa. È stato usato un estrusore monovite modello next1.0-advanced (3devo, The Netherlands), caratterizzato da quattro sezioni separate di riscaldamento lungo la vite. Per tale materiale è stato impiegato un profilo di temperatura 165/170/175/175 °C, con velocità della vite a 5,6 r.p.m. e diametro del filamento di 1,75 mm. Durante l'estrusione il filamento è stato automaticamente raccolto in una bobina dalla macchina di estrusione.

Misure C_p

Il calorimetro a scansione differenziale è stato anche utilizzato per misurare la capacità termica a pressione costante (C_p). Per ottenere tale valore sono state confrontate tre tracce DSC, ovvero il termogramma di una sostanza di riferimento, di cui è noto il calore specifico e non varia nel tempo, quello del campione in esame e quello del portacampione vuoto. L'analisi è stata condotta impostando una rampa di temperatura di 10°C/min da 10°C a 60°C. Il valore di C_p desiderato è stato misurato ad una temperatura intermedia tra i due estremi, ovvero 35°C. Per

le misure sono stati utilizzati i pan di alluminio, precedentemente pesati tramite bilancia analitica prima di inserire i campioni all'interno. Come materiale di riferimento è stato utilizzato lo zaffiro caratterizzato da una capacità termica tabulata compresa tra 0,7788 J/g°C e 0,7994 J/g°C a 35 °C⁵⁷. Effettuando la misura sullo standard, è stato ricavato il valore sperimentale di capacità termica. Dal rapporto tra tale valore e quello tabulato alla stessa temperatura è stato ottenuto il fattore di calibrazione della misura, utilizzato per le successive analisi sui campioni. Infatti dopo la calibrazione, sono state eseguite analisi sul filamento di TPU63 e su quello di TPU-grafene. Per ogni campione sono state effettuate tre ripetizioni per ottenere una quantità di prove statisticamente rilevanti, utilizzando circa 3 mg per ogni analisi.

Analisi di CTE

Un'altra proprietà termica studiata per tali materiali è il coefficiente di espansione termica (CTE) attraverso analisi termomeccanica. A tale scopo è stato utilizzato l'analizzatore dinamico meccanico modello 242 E Artemis (Netzsch, Germania) con gli aggraffaggi della compressione. Sono stati analizzati i cambiamenti dimensionali in funzione della temperatura, sottoponendo il materiale ad uno sforzo statico e non dinamico. Per fare ciò, nel software collegato allo strumento è stato impostato il *TMA mode*, applicando solo una forza statica pari a 0,05 N. È stata effettuata inizialmente la correzione in assenza di campione posizionando il probe a battuta con la base della geometria scelta e solo successivamente l'analisi con i provini. Per tale misura, in particolare, sono stati stampati con la Mustang M400 dei provini cilindrici di 15 mm di diametro e 5 mm di spessore al 100% di *infill* (Fig.73) sia con il TPU-grafene, che con il TPU63 vergine, per valutarne le differenze. Per ogni filamento sono stati stampati tre provini. L'analisi è stata condotta da 27°C a 100°C, per ottenere il CTE alla temperatura di utilizzo di tali filamenti. Durante la prova è importante che il probe sia posto a battuta con il campione, in modo tale che con la dilatazione del materiale si provochi una variazione della posizione della sonda. Dallo spostamento di quest'ultima si ottiene la variazione dimensionale del campione in μm (dL) in funzione della variazione di temperatura. La derivata $dL/(dT \cdot L_0)$ rappresenta il coefficiente di espansione termica.

Sono stati presi più valori di CTE dalle singole curve a diverse temperature, ovvero a 40°C, 60°C e a 80°C.

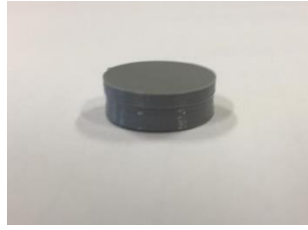


Figura 73 Provino per TMA in compressione di TPU-grafene.

Analisi meccanica

Lo studio delle proprietà meccaniche dell'elastomero termoplastico rinforzato con grafene è stato condotto tramite prove di trazione ed analisi dinamico meccanica in trazione.

Le prove di trazione sono state eseguite, seguendo la norma ISO37 tipo II, utilizzando il dinamometro Remet TC10, con una cella di carico di 1 KN. Per lo scopo sono stati stampati con la Mustang M400, utilizzando il filamento di TPU-grafene e di TPU63, provini a forma di osso di cane lunghi 75 mm con spessore di 2 mm, larghezza del tratto utile di circa 4 mm e 100% di *infill*. Sono state selezionate due diverse direzioni di stampa, così da ottenere per ciascun filamento tre provini con angolo di deposizione di 0° e tre con angolo di 90° (Fig.74). La prova di trazione è stata eseguita a 500 mm/min arrivando a rottura e utilizzando un tratto utile di 20 mm per ciascun campione. Da tale analisi si ricava la forza applicata e lo spostamento della traversa mobile. Conoscendo la superficie del provino perpendicolare alla sollecitazione prima che venga applicata la forza e la lunghezza del tratto utile, è stata ottenuta la curva *stress-strain*, da cui è stato ricavato il modulo elastico (E), il carico massimo (σ_{max}), il carico a rottura (σ_b) e la deformazione a rottura (ϵ_b). Per i campioni stampati con offset interno di infiltrazione di 0°, a causa della mancata rottura, è stato possibile determinare il ritorno elastico andando a misurare la lunghezza dei provini dopo circa mezz'ora dell'esecuzione della prova e confrontandola con la deformazione massima che assumono durante lo sforzo.



Figura 74 Provini ad osso di cane con offset interno di 0° a sinistra e di 90° a destra con TPU-grafene.

È stata, inoltre, eseguita l'analisi dinamico meccanica con la DMA modello 242 E Artemis (Netzsch, Germania) utilizzando gli aggraffaggi tipici della trazione. Il test è stato condotto, su provini stampati di dimensioni 25x5x3 mm, *infill* al 100% e angolo di deposizione a 0° con il TPU-grafene e il TPU63 (Fig.75). Per ogni campione sono state effettuate tre ripetizioni, utilizzando sempre un tratto utile di 10 mm, misurato con il calibro. Tutte le prove sono state eseguite partendo da una temperatura di -100 °C, con l'utilizzo dell'azoto liquido, fino ad arrivare a 60°C a 2 °C/min, applicando una frequenza di oscillazione di 1 Hz. In questo *range* di temperatura è stata valutata la caduta del modulo elastico in prossimità della temperatura di transizione vetrosa, ovvero l'*onset* della curva che rappresenta il modulo in funzione della temperatura, e il relativo picco di rilassamento tramite misura del $\tan\delta$ in funzione della temperatura.



Figura 75 Provino stampato per prove di trazione in DMA con il filamento di TPU-grafene.

BIBLIOGRAFIA

1. Hara, T., Mentbayeva, A. & Konarov, A. (12) Patent Application Publication (10) Pub. No.: US 2017/0040604 A1. **1**, (2017).
2. Kalpakjian, S. & Schmid, S. *Manufacturing engineering and technology (5th ed.)*. Prentice Hall (2006).
3. Groth, C., Graham, J. W. & Redmond, W. R. Three-Dimensional Printing Technology. **XLVIII**, 475–485 (2014).
4. Calignano, F. *et al.* Overview on additive manufacturing technologies. *Proc. IEEE* **105**, 593–612 (2017).
5. Campbell, T., Williams, C., Ivanova, O. & Garrett, B. Strategic Foresight Report. *Atl. Counc.* 3–7 (2012).
6. Turner, B. N., Strong, R. & Gold, S. A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid Prototyping Journal* (2014).
7. Comb, J. W., Priedeman, W. R. & Turley, P. W. FDM Technology Process Improvements. *Proc. Solid Free. Fabr. Symp.* 42–49 (1994).
8. Rodriguez, J. F., Thomas, J. P. & Renaud, J. E. Characterization of the mesostructure of fused-deposition acrylonitrile-butadiene-styrene materials. *Rapid Prototyp. J.* (2000)
9. Wang, T. M., Xi, J. T. & Jin, Y. A model research for prototype warp deformation in the FDM process. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **33**, 1087–1096 (2007).
10. Guerrero-De-Mier, A., Espinosa, M. M. & Domínguez, M. Bricking: A New Slicing Method to Reduce Warping. *Procedia Eng.* **132**, 126–131 (2015).
11. Sood, A. K., Ohdar, R. K. & Mahapatra, S. S. Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts. *Mater. Des.* **31**, 287–295 (2010).
12. Vanek, J., Galicia, J. A. G. & Benes, B. Clever support: Efficient support structure generation for digital fabrication. *Eurographics Symp. Geom. Process.* **33**, 117–125 (2014).
13. Moscato, S. *et al.* Infill-Dependent 3-D-Printed Material Based on NinjaFlex Filament for Antenna Applications. *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* **15**, 1506–1509 (2016).

14. Slic3r Manual – Print Settings. <https://manual.slic3r.org/expert-mode/print-settings>.
15. Fernandez-Vicente, M., Calle, W., Ferrandiz, S. & Conejero, A. Effect of Infill Parameters on Tensile Mechanical Behavior in Desktop 3D Printing. *3D Print. Addit. Manuf.* **3**, 183–192 (2016).
16. Rodríguez, J. F., Thomas, J. P. & Renaud, J. E. Mechanical behavior of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) fused deposition materials. Experimental investigation. *Rapid Prototyp. J.* (2001).
17. Rangisetty, S. & Peel, L. D. Smasis2017-4011 the Effect of Infill Patterns and Annealing on Mechanical. 1–12 (2017).
18. Lee, C. S., Kim, S. G., Kim, H. J. & Ahn, S. H. Measurement of anisotropic compressive strength of rapid prototyping parts. *J. Mater. Process. Technol.* **187–188**, 627–630 (2007).
19. Bates, S. R. G., Farrow, I. R. & Trask, R. S. 3D printed polyurethane honeycombs for repeated tailored energy absorption. *Mater. Des.* **112**, 172–183 (2016).
20. Habib, F. N., Iovenitti, P., Masood, S. H. & Nikzad, M. In-plane energy absorption evaluation of 3D printed polymeric honeycombs. *Virtual Phys. Prototyp.* **12**, 117–131 (2017).
21. Yi, J., Boyce, M. C., Lee, G. F. & Balizer, E. Strain rate dependence of the stress-strain behavior of polyurethane. in *Proceedings of the 2005 SEM Annual Conference and Exposition on Experimental and Applied Mechanics* (2005).
22. Mills, N. *Polymer Foams Handbook*. *Polymer Foams Handbook* (2007).
23. Method, S. T. Standard Test Method for Cell Size of Rigid Cellular Plastics 1. *Test* (1999)
24. Eaves, D. Foam Fundamentals. *Handb. Polym. Foam.* (2004)
25. Eaves, D. *Polymer Foams Trends in Use and Technology*. *Technology* (2001).
26. Sivertsen, K. Polymer foams 3.063. *Advances* (2007).
27. Sonnenschein, M. F. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends* (2014)

28. Dominguez-Rosado, E., Liggat, J. J., Snape, C. E., Eling, B. & Pichtel, J. Thermal degradation of urethane modified polyisocyanurate foams based on aliphatic and aromatic polyester polyol. *Polym. Degrad. Stab.* (2002)
29. Disocyanates, I. O. F. & Documents, F. P. (12) United States Patent. **2**, (2013).
30. Zhang, X. D., Macosko, C. W., Davis, H. T., Nikolov, A. D. & Wasan, D. T. Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam. *J. Colloid Interface Sci.* (1999)
31. Drobny, J. G. *Handbook of Thermoplastic Elastomers: Second Edition. Handbook of Thermoplastic Elastomers: Second Edition* (2014)
32. Holden G. Understanding thermoplastic elastomers. Munich, Hanser Publishers, 2000
33. Meckel W, Goyert W, Wieder W. In Holden G, Legge NR, Quirk R, Schroeder HE, editors. Thermoplastic elastomers. 2nd ed. Munich: Hanser Publishers, 1996. p. 16. 1996 (1996).
34. Schollenberger, C. S. Simulated vulcanizates of polyurethane elastomers. 2–6 (1959).
35. Meckel W, Goyert W, Wieder W, Wussow H-G. In: Holden G, Kricheldorf HR, Quirk RP, editors. Thermoplastic elastomers. 3rd ed. Munich: Hanser Publishers; 2004. p. 23. 2004 (2004).
36. Liu, T., Ye, L., Liu, Y. & Nie, F. Synthesis and properties of polyester-based TPUs prepared by solution polymerisation. *Plast. Rubber Compos.* **37**, 331–340 (2008).
37. Bonart, R. X-ray investigations concerning the physical structure of cross-linking in segmented urethane elastomers. *J. Macromol. Sci. Part B* (1968)
38. Huh, D. S. & Cooper, S. L. Dynamic mechanical properties of polyurethane block polymers. *Polym. Eng. Sci.* (1971)
39. Kim, H. Do, Huh, J. H., Kim, E. Y. & Park, C. C. Comparison of properties of thermoplastic polyurethane elastomers with two different soft segments. *J. Appl. Polym. Sci.* (1998)
40. Shofner, M. L., Lozano, K. & Rodri, F. J. Nanofiber-Reinforced Polymers Prepared by Fused Deposition Modeling. *J. Appl. Polym. Sci.* **89**, 3081–3090 (2002).
41. Lozano, K. & Barrera, E. V. Nanofiber-reinforced thermoplastic composites. I. Thermoanalytical and mechanical analyses. *J. Appl. Polym. Sci.* (2001)

42. Zhong, W., Li, F., Zhang, Z., Song, L. & Li, Z. Short fiber reinforced composites for fused deposition modeling. *Mater. Sci. Eng. A* (2001)
43. Roberson, D., Shemelya, C. M., MacDonald, E. & Wicker, R. Expanding the applicability of FDM-type technologies through materials development. *Rapid Prototyp. J.* (2015)
44. Dul, S., Fambri, L. & Pegoretti, A. Fused deposition modelling with ABS-graphene nanocomposites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **85**, 181–191 (2016).
45. Donnet JB, Bansal RC (1998) Carbon fibers. CRC Press..pdf.
46. Ohsawa, T., Miwa, M., Kawade, M. & Tsushima, E. Axial compressive strength of carbon fiber. *J. Appl. Polym. Sci.* **39**, 1733–1743 (1990).
47. Shinohara, A. H., Sato, T., Saito, F., Tomioka, T. & Arai, Y. A novel method for measuring direct compressive properties of carbon fibres using a micro-mechanical compression tester. *J. Mater. Sci.* **28**, 6611–6616 (1993).
48. S, P., KM, S., K, N. & S, S. Fiber Reinforced Composites - A Review. *J. Mater. Sci. Eng.* **06**, (2017).
49. Liu, M. *et al.* Micromechanics of reinforcement of a graphene-based thermoplastic elastomer nanocomposite. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **110**, 84–92 (2018).
50. Wakabayashi, K. *et al.* Polymer - Graphite nanocomposites: Effective dispersion and major property enhancement via solid-state shear pulverization. *Macromolecules* (2008)
51. Tarawneh, M. A. *et al.* High performance thermoplastic elastomer (TPE) nanocomposite based on graphene nanoplates (GNPs). *World J. Eng.* **12**, 437–442 (2015).
52. Silverstein M and Webster FX. Spectrometric identification of organic compounds. Rio de Janeiro: Guanabara; 1979. 1979 (1979).
53. Lopes, G. H., Junges, J., Fiorio, R., Zeni, M. & Zattera, A. J. Thermoplastic polyurethane synthesis using poss as a chain modifier. *Mater. Res.* (2012)
54. Lee, H. K. & Ko, S. W. Structure and thermal properties of polyether polyurethaneurea elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* (1993)
55. Strankowski, M., Korzeniewski, P., Strankowska, J., Anu, A. S. & Thomas, S. Morphology, mechanical and thermal properties of thermoplastic polyurethane

- containing reduced graphene oxide and graphene nanoplatelets. *Materials (Basel)*. **11**, (2018).
56. Diani, J. & Gall, K. Finite Strain 3D Thermoviscoelastic Constitutive Model. *Society* (2006) doi:10.1002/pen.
57. Analysis, T. & Experiments, T. S. Sapphire Specific Heat Capacity Literature Values. *TA Instrum.* 2–5 (1992).