

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

**PRODUZIONE DI UN FILAMENTO A BASE DI ACIDO
POLILATTICO ADDITIVATO CON RINFORZO DI
ORIGINE NATURALE PER ADDITIVE
MANUFACTURING**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Gianluca Vergara

RELATORE

Chiar.ma Prof. Laura Mazzocchetti

CORRELATORE

Niccolò Gianì

Indice:

1. Introduzione.....	1
1.1. Materiali compositi.....	4
1.1.1. Compositi a matrice termoplastica.....	7
1.1.1.1. Chimica dell'Acido Polilattico.....	15
1.1.2. Tipologie di rinforzo.....	22
1.1.3. PLA additivato con Bio-rinforzi.....	27
1.2. Additive Manufacturing.....	34
1.2.1. Fused Deposition Modeling (FDM).....	39
1.2.2. Stampa 3D del PLA.....	45
1.2.3. Stampa 3D di materiali caricati.....	49
2. Scopo della tesi.....	55
3. Risultati e discussione.....	57
3.1. Caratterizzazione rinforzo di origine naturale/vegetale.....	57
3.2. Produzione e caratterizzazione del filamento bio-composito.....	62
3.2.1. Produzione del filamento.....	63
3.2.2. Caratterizzazione del filamento.....	65
3.3. Stampa 3D del materiale.....	72
3.3.1. Produzione provini stampati.....	73
3.3.2. Caratterizzazione stampati.....	75
3.4. Studio di ricottura (<i>Annealing</i>).....	81
4. Strumenti e metodi sperimentali.....	86
5. Conclusioni.....	92
6. Bibliografia e sitografia.....	94

1. Introduzione:

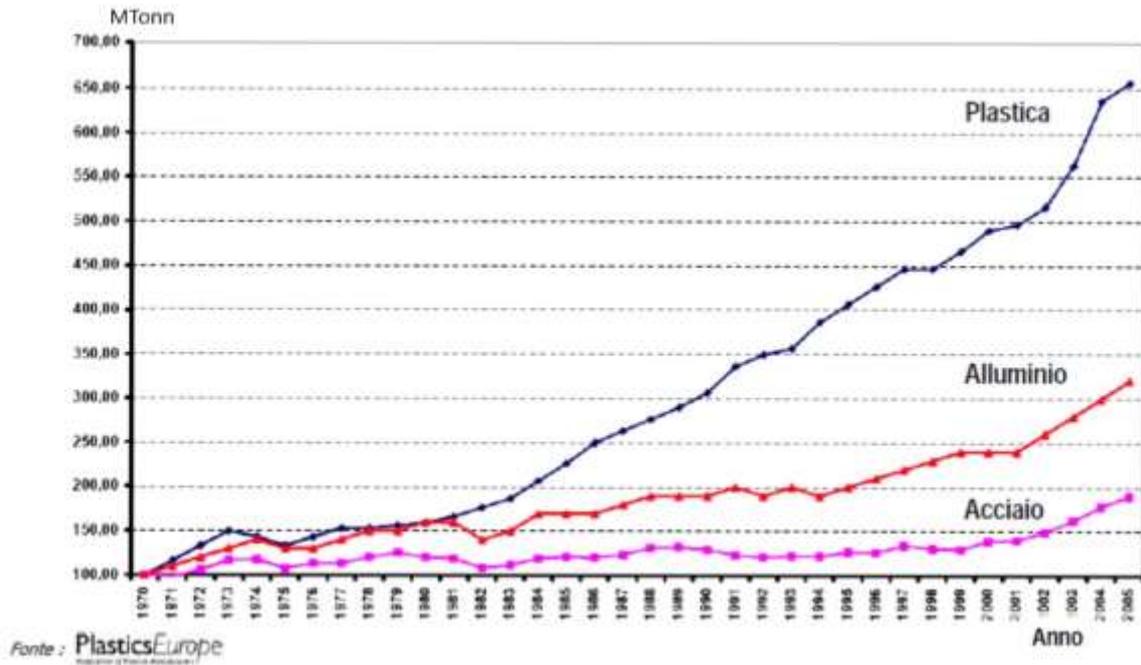


Figura 1 : Aumento della produzione delle materie plastiche a confronto con alluminio e acciaio nel tempo.

Dagli anni '40-'50 dell'800, nell'ottica di una crescita economica globale che favorisse lo stile di vita delle persone nonché uno sviluppo industriale e tecnologico, l'attenzione di studiosi e ricercatori iniziò a spostarsi dai materiali metallici, che fino a quel momento avevano dominato il mercato in quasi tutti i settori di applicazione, alle materie plastiche, materiali innovativi aventi caratteristiche differenti. Le prime scoperte riguardanti tale argomento risalgono al 1839, quando l'aggiunta di zolfo al lattice dell'albero della gomma, seguita da riscaldamento, la rese più elastica e resistente, dando vita così alla gomma vulcanizzata. In particolare, il primo materiale plastico brevettato fu la Parkesina (o Xylonite), nome derivante dallo statunitense Alexander Parkes, che nel 1861 riuscì ad ottenerla da processi chimici tra la nitrocellulosa e la canfora. Negli anni seguenti molti altri tentativi portarono alla sintesi di altrettanti nuovi polimeri che ebbero grande successo dal punto di vista commerciale a partire dai primi anni del '900: dal PVC, sintetizzato per la prima volta in Russia nel 1912, fino ad arrivare agli anni '60-'70 del '900 con la sintesi di tecnopolimeri e superpolimeri ad elevate prestazioni (PC, POM, PBT,...), questi materiali acquisirono sempre più importanza, fino ad essere un punto fermo nella vita delle persone ai nostri giorni [1]. A conferma di ciò, il consumo di tali materiali ha avuto una crescita incredibile dalla metà del 900 ad oggi, fino ad arrivare ad un consumo pro capite superiore a 45 Kg, il che giustifica un aumento esponenziale della produzione mondiale

(come mostrato nel grafico di *Figura 1*) fino a raggiungere ai giorni nostri una produzione totale di oltre 600 MTonn all'anno [2].

I polimeri, definiti da Paul John Flory “*ciò che la Natura ha dimenticato di inventare*” per le loro notevoli proprietà, prendono il loro nome dal greco “*polus*” (molte) e “*meros*” (parti), indicando pertanto molecole ad elevato peso molecolare costituite da unità strutturali chiamate monomeri che si ripetono all'interno della macromolecola [1]. Questi materiali possono essere classificati in diverse categorie a seconda della caratteristica presa in considerazione: per esempio, a seconda del tipo di unità ripetenti che si susseguono nella catena principale si possono distinguere omopolimeri, copolimeri, terpolimeri, ecc...; i copolimeri, polimeri costituiti da due monomeri differenti, a seconda del tipo di concatenamento che assumono le unità ripetenti e dalle caratteristiche delle unità stesse possono presentare diverse proprietà. In base alla disposizione reciproca dei monomeri si distinguono copolimeri statistici, alternati, a blocchi e aggraffati, dai quali derivano svariate proprietà, anche modulabili, utili per una vasta gamma di applicazioni. Tuttavia, la classificazione principale di questi materiali è basata sul comportamento in funzione della temperatura, che li distingue principalmente in due categorie, polimeri termoplastici e termoindurenti. I materiali termoplastici, poi, in base alla regolarità strutturale che possiedono, possono presentare due fasi: la fase amorfa e la fase cristallina. Propria dei polimeri aventi una fase amorfa è la temperatura di transizione vetrosa (o T_g), temperatura caratteristica di questi materiali che identifica la temperatura alla quale avviene lo sblocco intramolecolare delle catene polimeriche, e che quindi evidenzia la transizione di secondo ordine di tali materiali dallo stato vetroso (sotto la T_g) a quello gommoso (sopra la T_g); legata alla fase amorfa nei polimeri semicristallini (in quanto una cristallinità del 100% risulta essere solo ideale) vi è poi la fase cristallina, caratterizzata invece da una vera e propria temperatura di fusione (o T_m) in cui il materiale passa dallo stato solido (sotto la T_m) a quello di liquido viscoso (sopra la T_m).

I materiali polimerici presentano numerosi vantaggi, i quali ne hanno permesso la sostituzione ai materiali metallici, come elevata leggerezza, migliore lavorabilità e la possibilità di modulare le proprietà. Bisogna però porre particolare attenzione alle caratteristiche viscoelastiche che essi presentano già da temperature di -200°C , e che i materiali metallici invece esibiscono in parte solo a temperature molto elevate. La viscoelasticità è un modello matematico che descrive un materiale che si comporta in modo intermedio tra un solido elastico (solido che torna alle dimensioni iniziali dopo essere stato sottoposto a sollecitazione meccanica) e un fluido viscoso (fluido avente caratteristiche di resistenza allo scorrimento). Nelle materie plastiche le

proprietà viscoelastiche si manifestano sia allo stato fuso, con il *post-extrusion swelling*, che allo stato solido, con i fenomeni di *creep* e rilassamento degli sforzi, i quali sono strettamente correlati.

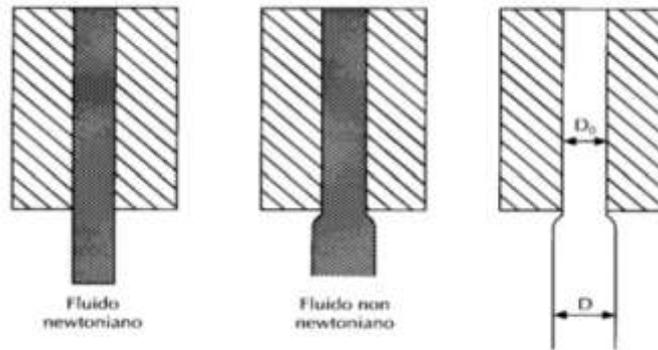


Figura 2: Post-Estrusion Swelling.

Tutti questi fenomeni nascono dalla struttura macromolecolare dei polimeri composti da catene molecolari molto lunghe, che possono disporsi nella configurazione termodinamicamente stabile di *random coil*, e dalla possibilità di scorrimento relativo nel tempo tra le catene macromolecolari. Nel caso dell'estrusione di un fuso polimerico il materiale viene forzato attraverso un canale stretto che genera degli sforzi interni al fuso. All'uscita dalla testa di estrusione lo sforzo viene eliminato immediatamente e se il materiale non ha ricevuto il tempo necessario per rilassare questi sforzi, tramite l'allineamento delle catene polimeriche, allora si manifesta il fenomeno di *post-extrusion swelling* (Figura 2), ovvero il rigonfiamento del fuso in uscita dalla testa di estrusione. I fenomeni di *creep* e di rilassamento degli sforzi, mostrati nei grafici

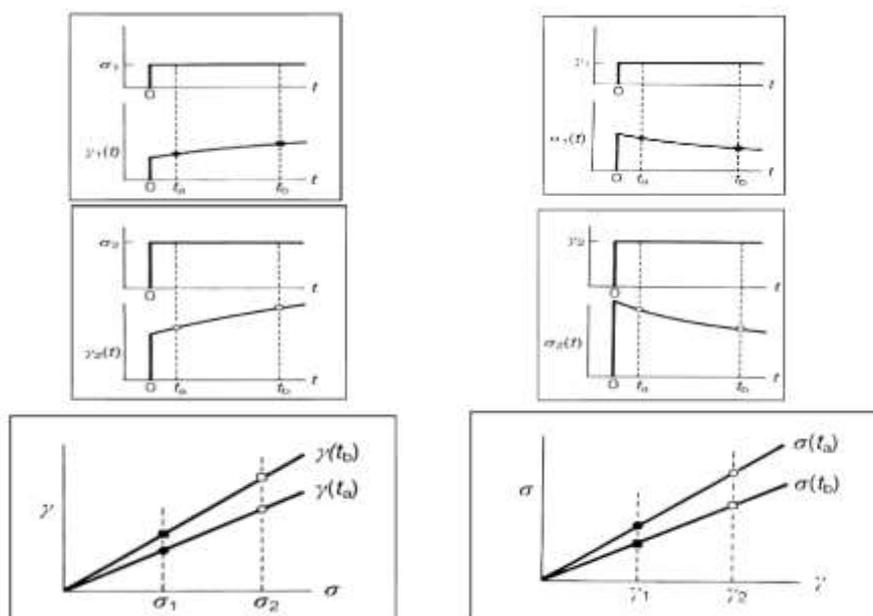


Figura 3: Scorrimento viscoso e Rilassamento degli sforzi nei polimeri.

in *Figura 3*, sono caratteristiche molto importanti e da tenere conto in fase di progettazione di polimeri per determinate applicazioni. Il *creep*, o anche scorrimento viscoso, consiste nell'aumento della deformazione nel tempo con l'applicazione di un carico costante. Il rilassamento degli sforzi rappresenta il medesimo fenomeno ma tenendo in considerazione lo sforzo applicato, ovvero mantenendo la deformazione costante, lo sforzo richiesto per mantenerla cala nel tempo. Questi fenomeni hanno origine dalla possibilità di scorrimento relativo delle catene polimeriche anche a basse temperature.

1.1. Materiali compositi:

Inizialmente l'introduzione delle plastiche non avvenne in campo aeronautico o automobilistico, e soprattutto in applicazioni strutturali, a causa di una mancanza di stabilità a livello di prestazioni meccaniche rispetto ai materiali metallici. A questo scopo vennero progettati i materiali compositi, ovvero materiali dotati dell'elevata leggerezza che caratterizza i polimeri e della rigidità e resistenza meccanica conferita da un agente rinforzante. Negli ultimi 30 anni questa classe di materiali ha trovato largo impiego in svariate applicazioni, che vanno dal settore sportivo all'*automotive*, dall'energetico all'aeronautico. Si prevede che la dimensione del mercato globale dei compositi aumenterà da 74,0 miliardi di dollari nel 2020 a 112,8 miliardi di dollari entro il 2025, con un CAGR dell'8,8%. L'industria dei compositi sta crescendo a causa dell'aumento della domanda di materiali ad alte prestazioni [2]. Questi si presentano come materiali multifasici creati artificialmente combinando due o più componenti o fasi, le quali sono distinguibili per la presenza di un'interfaccia netta, che dona al prodotto finale proprietà differenti da quelle dei costituenti singoli. In un materiale composito si possono distinguere una matrice (fase continua) e un rinforzo (fase dispersa). I rinforzanti presenti all'interno di un materiale composito devono presentare innanzi tutto una maggior rigidità rispetto alla matrice nella quale sono dispersi, e avere inoltre una buona compatibilità con essa, quindi avere morfologie, dimensioni e caratteristiche superficiali adatte per avere una buona compatibilità con la matrice, oltre al fatto di dover avere anche un costo non elevato. Essendo il rinforzo più rigido della matrice, esso si deformerà meno nel caso in cui il materiale venga sottoposto a sforzi, e causerà una minor deformazione, di conseguenza, anche alla matrice stessa. In questo, il ruolo dell'interfaccia risulta fondamentale: essa deve essere la più elevata possibile in modo da avere una maggior efficacia nella sua azione rinforzante. Le morfologie dei rinforzanti possono variare a seconda del tipo di applicazione del composito, ma in generale si suddividono in tre categorie, che verranno analizzate successivamente: rinforzi fibrosi, particellari, e lamellari. Il rinforzo all'interno di questi materiali rende possibile l'applicazione

di carichi e sforzi maggiori sugli stessi e il contributo che dà al composito dipende principalmente dal tipo di rinforzo utilizzato e le relative proprietà meccaniche, dalla frazione in volume del rinforzo inserito all'interno del manufatto, dall'orientazione che esso assume, e, come accennato, dalle caratteristiche dell'interfaccia rinforzo-matrice.

Dal punto di vista industriale bisogna tener conto anche del lato economico che caratterizza questi manufatti: spesso, infatti, il rinforzo presenta dei costi molto superiori rispetto alla matrice, in quanto possiede proprietà meccaniche superiori; bisogna quindi trovare compromessi nella realizzazione di questi oggetti, in modo tale da poter trovare il rinforzo più adatto per un determinato tipo di matrice a seconda dell'applicazione alla quale essi sono destinati, e soprattutto è importante che l'aumento dei costi del materiale sia giustificato da un altrettanto aumento delle proprietà del manufatto. A seconda del tipo di matrice e rinforzanti utilizzati, i materiali compositi trovano quindi largo impiego in svariati settori produttivi, combinando buone proprietà meccaniche a leggerezza e, associato ad essa, spesso un minor consumo energetico, che nell'ottica di un rinnovamento *green* dell'economia e dell'industria ne favoriscono l'impiego.

La matrice, invece, all'interno di un materiale composito ha il compito di tenere distanziate le componenti di rinforzo, proteggerle da agenti meccanici, corrosivi e atmosferici e trasferire su di esse il carico applicato. Quest'ultima funzione della matrice è di fondamentale importanza per le proprietà meccaniche del materiale composito. Per ottenere un trasferimento efficiente del carico è necessario che vi sia una buona interazione tra matrice e rinforzo e che l'area interfacciale che separa le due fasi sia massimizzata. Tra il rinforzante e la matrice all'interno di un materiale composito è possibile poi rilevare, come detto in precedenza, la presenza di un'interfaccia rinforzo-matrice, la quale ha un forte impatto sulle proprietà finali del materiale composito. Nel caso in cui l'adesione tra le due fasi del composito non possa essere garantita, l'interfaccia viene modificata con agenti accoppianti con lo scopo di migliorare la bagnabilità del rinforzo e/o promuovere la formazione di legami in corrispondenza dell'interfaccia rinforzo-matrice. All'interno del composito, inoltre, possono essere aggiunti filler o riempitivi inerti allo scopo di ridurre il contenuto di matrice all'interno del composito, comportando principalmente una diminuzione del costo del materiale finale, e a volte anche un miglioramento delle proprietà dello stesso. Nella valutazione di un materiale composito un altro parametro critico è la presenza di vuoti o difetti al suo interno che ne comprometterebbero le proprietà: generalmente il ciclo produttivo di un materiale composito deve assicurare una percentuale di vuoti inferiore al 2%, ma per l'ottenimento di materiali di qualità la percentuale non deve

superare lo 0,5% per non abbattere così le proprietà meccaniche del prodotto finale. Come si è osservato, infatti, la presenza di difetti o vuoti può causare cedimenti inaspettati del materiale anche se sottoposto a carichi relativamente bassi, poiché tali vuoti fungono loro stessi da iniziatori di cricche che poi si possono propagare attraverso la matrice e danneggiare irreversibilmente il materiale; ciò, pertanto, ne limiterebbe l'utilizzo e sfavorirebbe l'impiego di tali materiali, ecco perché è importante che si evitino nel loro processo produttivo.

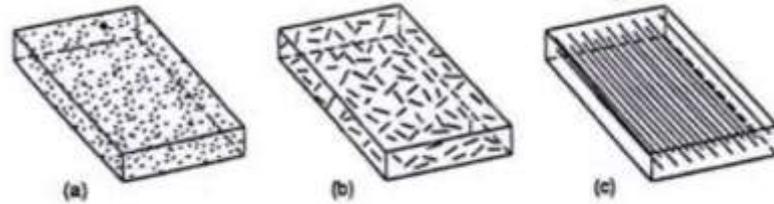


Figura 4: Morfologie e diverse disposizioni del rinforzo all'interno di un materiale composito.

Come conseguenza diretta dell'orientazione dell'agente rinforzante, inoltre, si può notare come i materiali composti da un rinforzo disperso all'interno di una matrice presentino un miglioramento significativo delle loro proprietà nella direzione lungo la quale esso è orientato, mentre siano meno performanti in direzioni diverse da quest'ultima: tale caratteristica, che prende in nome di anisotropia, è propria di tutti quei materiali in cui il rinforzo è orientato in maniera uniassiale o biassiale. Per avere materiali isotropi sono state sviluppate soluzioni diverse: si è potuto notare, infatti, come modificando il processo di produzione del composito e disponendo il rinforzo in più direzioni, il problema non si verificasse. Oltre a ciò è possibile anche considerare la morfologia stessa del rinforzante: il fenomeno dell'anisotropia, infatti, è esibito da compositi costituiti da rinforzanti di tipo lamellare e fibroso, mentre è assente nei rinforzi particellari; andando quindi a sostituire il tipo di rinforzante costituente il materiale finale, cioè passando come illustrato in *Figura 4* da fibre lunghe (c) a rinforzi particellari (a) o a fibre corte disposte in modo casuale (b), si può riuscire a sopperire a questa problematica.

Per quanto concerne invece la matrice di un materiale composito, a differenza del rinforzo, è costituita da polimeri generalmente più duttili, e come accennato, serve principalmente a disperdere l'agente rinforzante e trasmetterne il carico quando il materiale è sottoposto ad una sollecitazione meccanica. Le matrici polimeriche si possono distinguere in linea generale in matrici termoplastiche e matrici termoindurenti. Nel campo dei materiali compositi le matrici più utilizzate rimangono quelle termoindurenti, come le resine poliesteri e le resine epossidiche, le quali vantano un mercato che copre circa il 77% dei polimeri per materiali



Figura 5: Esempi di applicazione di materiali compositi con fibre di carbonio (CFRP).

compositi, e che grazie alle loro proprietà uniche quali la resistenza ad agenti chimici, la loro stabilità termica, il loro basso *creep* e bassa viscosità del precursore polimerico (che ne consente un'impregnazione ottimale del rinforzo), rappresentano la soluzione ottimale per svariate applicazioni.

Fino al giorno d'oggi sono state largamente utilizzate laddove la combinazione delle buone proprietà meccaniche dei compositi unite alla loro leggerezza le rende particolarmente adatte. Materiali di particolare importanza, a questo proposito, sono i CFRP (*Carbon Fiber Reinforced Polymer*), dove fibre di carbonio ottenute tramite pirolisi del Poli-Acrilonitrile (PAN) vanno a rinforzare matrici di diverso tipo, e che trovano largo impiego soprattutto nei settori dell'*automotive*, aeronautico e sportivo (*Figura 5*), esibendo importanti caratteristiche quali elevata leggerezza, rigidità, resistenza e tenacia. Le matrici più utilizzate sono le resine epossidiche, matrici termoindurenti in cui gli anelli epossidici della catena polimerica principale fungono da siti attivi per la reticolazione del materiale. Bisogna fare attenzione, però, all'utilizzo che se ne fa di questo tipo di matrici: nonostante il loro notevole modulo elastico, essendo igroscopiche (assorbendo, cioè, facilmente l'umidità atmosferica) possiedono una "vita di immagazzinamento" limitata, che sommato al fatto che risultano essere molto più costose, ne limita in parte l'utilizzo.

L'attenzione col tempo però, come accennato, si sta spostando verso le matrici termoplastiche, soprattutto per la loro possibilità di riciclo, che al giorno d'oggi sono sempre più richieste dal punto di vista industriale per ovviare al problema dell'impatto ambientale, argomento sempre più importante.

1.1.1. Compositi a matrice termoplastica:

Come già introdotto in precedenza, le matrici all'interno di un materiale composito sono resine più duttili rispetto al rinforzo, ed hanno essenzialmente il compito di supportare e trasmettere il

carico ad esso: deve essere tale, quindi, da garantire che le particelle al suo interno abbiano la giusta dispersione, e che non si verifichi il fenomeno della segregazione.

Sebbene matrici termoplastiche e termoindurenti abbiano circa la stessa densità ($\approx 1250 \text{ Kg/m}^3$), quelle termoplastiche presentano numerosi vantaggi: prima di tutto, la resina termoplastica ha un allungamento a rottura maggiore di quello della resina termoindurente; questa buona caratteristica risulta preziosa per aumentare la resistenza all'impatto e, in generale, al danneggiamento da parte del composito. In seguito all'impatto, infatti, le matrici termoplastiche si adeguano alla sollecitazione deformandosi, e la rottura è dovuta all'energia sviluppata dall'impatto e alla successiva flessione. In quelle termoindurenti, invece, l'aumento di energia dovuto alla sollecitazione in esame provoca la rottura in tutte le direzioni del rinforzo, e quindi del composito stesso. Il problema dell'impatto nei materiali compositi risulta essere particolarmente importante, in quanto oltre a provocare generalmente la delaminazione, ovvero il distacco di due strati adiacenti, ne causa un danneggiamento degli strati più interni e non visibili: i materiali termoplastici risultano essere più tolleranti a questo tipo di frattura, e la loro progettazione risulta essere più semplice a seconda dell'applicazione.

Le matrici termoplastiche hanno inoltre il vantaggio di avere proprietà e caratteristiche meccaniche più costanti nel tempo rispetto alle termoindurenti: per la loro igroscopicità (tendenza di assorbire l'umidità presente nell'ambiente circostante), infatti, le resine termoindurenti non garantiscono prestazioni costanti nel lungo periodo, inconveniente che non si verifica nelle termoplastiche, che non presentano questa caratteristica, e che quindi possiedono una vita da immagazzinamento più lunga rispetto alle prime, favorendone anche in questo caso la progettazione in svariati settori.

Oltre a quanto detto fino ad ora, bisogna prendere in considerazione anche il lato economico: infatti, le resine termoplastiche possiedono costi di fabbricazione più bassi rispetto alle stesse termoindurenti, data la loro maggiore flessibilità nel processo di formatura, che può essere svolto anche in più fasi successive; tuttavia, richiedono attrezzature più costose data la necessità di processare tali materiali a temperature più elevate. L'aumento dei costi derivante dal costo dell'apparecchiatura per la lavorazione di tali materiali non ne compromette il vantaggio dal punto di vista economico, che spesso le fa comunque preferire alle termoindurenti anche sotto questo aspetto. Le resine termoplastiche, inoltre, consentono di non utilizzare *fasteners* o adesivi per farle aderire, in quanto basta superare la temperatura di transizione vetrosa del materiale e procedere nella saldatura del componente; esse presentano anche caratteristiche

meccaniche migliori in condizioni di elevata temperatura e umidità, dovute alle caratteristiche precedentemente citate, che le consentono sia di sostituire che di essere complementari per tipo di applicazione alle resine termoindurenti.

A conferma del fatto che questi materiali sono utilizzati in una vasta gamma di applicazioni, nel settore dei trasporti, automobilistico, delle costruzioni ed elettronico, con riferimento ai dati di crescita sino al 2020, grazie alle economie in crescita quali Cina, India e altri paesi asiatici, si è registrato il più elevato tasso di crescita per i compositi termoplastici nella zona Asia-Pacifico. In questi paesi, la richiesta di materiali compositi termoplastici è in aumento a causa

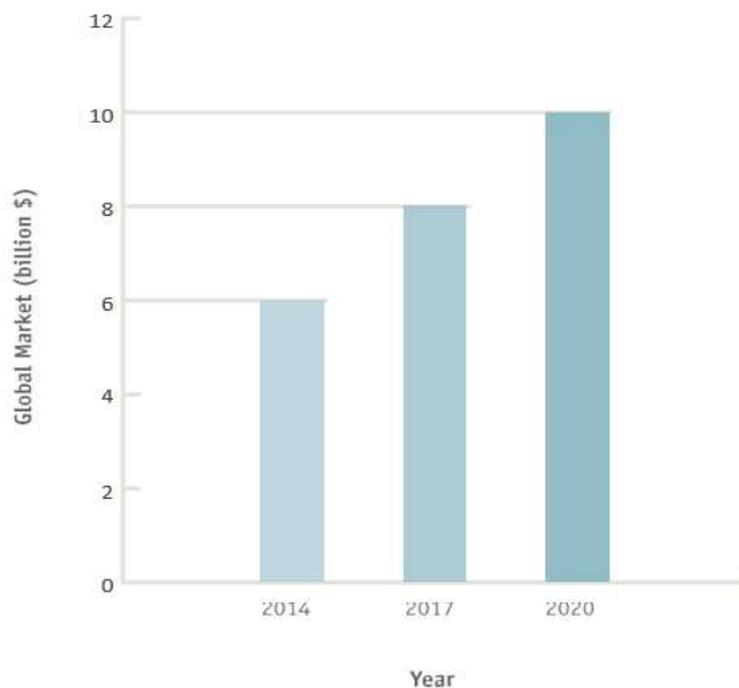


Figura 6: Dati riferiti al mercato globale dei compositi termoplastici (Fonte Marketsandmarkets).

della forte espansione del settore trasporti, dei beni di consumo, e dell'industria elettrica, elettronica, aerospaziale e della difesa. Il mercato globale dei compositi termoplastici ha raggiunto \$ 6,2 miliardi nel 2014 e con una crescita annua (CAGR) del 4,9% nel corso degli anni successivi ha raggiunto gli \$ 8,2 miliardi nel 2017. Il mercato dei compositi termoplastici raggiungerà poi grazie alla sua veloce espansione 9,9 miliardi di dollari entro il 2020 ad un CAGR del 6,5%, come illustrato in *Figura 6* [3].

Questo tipo di matrici, quindi, presentano due temperature caratteristiche: la temperatura di transizione vetrosa (T_g) e la temperatura di fusione (T_m). Al di sotto della temperatura di transizione vetrosa il materiale si trova nello stato vetroso e le macromolecole risultano bloccate conferendo al materiale un comportamento meccanico fragile; in prossimità della transizione

Tabella 1: Matrici termoplastiche più utilizzate a confronto.

Polimero	Resistenza (MPa)	Modulo elastico (MPa)	Tg, Tm (°C)	Tenacità (Izod) (J/cm)
PP	30	1400	-8, 165	0,64
PPS	90	3500	90, 285	0,32
PEEK	110	4000	143, 340	0,53
PES	80	2700	220, -	0,90
PEI	110	3500	215, -	0,27
LCP (Vectra®)	180	10000	(100), 280	-

vetrosa avviene lo sblocco dei movimenti rotazionali della catena polimerica principale e il materiale entra nello stato gommoso, stato nel quale il materiale esibisce un rammollimento. Queste resine hanno perciò lo svantaggio di essere deformabili dal calore, e di essere più attaccabili dai solventi rispetto alle termoindurenti, non essendo reticolate. Bisogna pertanto porre l'attenzione sulla progettazione di questi materiali, optando per resine ad alta temperatura di transizione vetrosa se si prevedono applicazioni ad elevate temperature. Un notevole progresso si è comunque ottenuto con lo sviluppo di polimeri termoplastici ad elevate prestazioni, spesso costituiti da una struttura aromatica, sia amorfi che semicristallini.

Tra le matrici termoplastiche utilizzate nel campo dei compositi, le più annoverate sono evidenziate in *Tabella 1*: Polipropilene (PP), Polietere-eterochetone (PEEK), Polifenilensolfuro (PPS), Polimeri liquido-cristallini (LCP) sono resine termoplastiche semi cristalline, mentre Polietere Immidi (PEI) e Polietere Solfone (PES) sono resine amorfe. Queste ultime sono caratterizzate da un'alta deformabilità e tenacità. Le matrici semi cristalline possiedono una cristallinità compresa tra il 25% e il 35% (come per il PEEK), o a volte superiori (come nel caso del PPS). Una maggiore frazione cristallina all'interno della struttura della matrice comporta una maggiore rigidità, resistenza, resistenza al *creep*, densità, resistenza ai solventi, ma solitamente anche minore tenacità. Nei compositi, la cristallinità è influenzata sia dalla velocità di raffreddamento dal fuso concessa al manufatto, che dalla presenza del rinforzo stesso, il quale può fungere da agente nucleante: fasi cristalline possono infatti nucleare sulla superficie dell'agente rinforzante, in modo particolare se si impongono al materiale basse velocità di raffreddamento nella sua realizzazione, variandone così la cristallinità finale e generando strutture particolari che influenzeranno di conseguenza anche le caratteristiche generali del composito. Nell'ottica di una transizione della chimica verso una direzione più ecosostenibile, nella quale l'impatto ambientale di processi e prodotti risulta avere un ruolo sempre più centrale, si sta spostando l'attenzione dal tipo di matrici citate in questo paragrafo

a resine termoplastiche biodegradabili, come per esempio l'acido polilattico (PLA), prodotto per fermentazione batterica, e che verrà analizzato successivamente in questo elaborato.

Uno dei vantaggi principali nella scelta di materiali compositi a matrici termoplastiche riguarda la loro formatura: essi, infatti, possono essere formati attraverso tecniche tradizionali di formatura dei polimeri (come per esempio per stampaggio ad iniezione ed estrusione), contenendone così i costi di produzione. Nella progettazione e produzione di un composito bisogna definire preliminarmente la forma e le caratteristiche, ed inserire di conseguenza il rinforzo, la cui orientazione risulta fondamentale per le proprietà meccaniche finali. Per ovviare al problema dell'anisotropia, bisogna preliminarmente essere a conoscenza del tipo di sollecitazione alla quale verrà sottoposto il materiale, in modo da adeguarne la realizzazione: in generale, si tende ad allineare il rinforzo nella direzione della sollecitazione, in modo tale da incrementare le prestazioni del manufatto in quella direzione, e se si vuole rendere il materiale isotropo, come accennato in precedenza, le particelle del rinforzo devono essere disposte all'interno della matrice in maniera casuale nelle due o tre dimensioni.

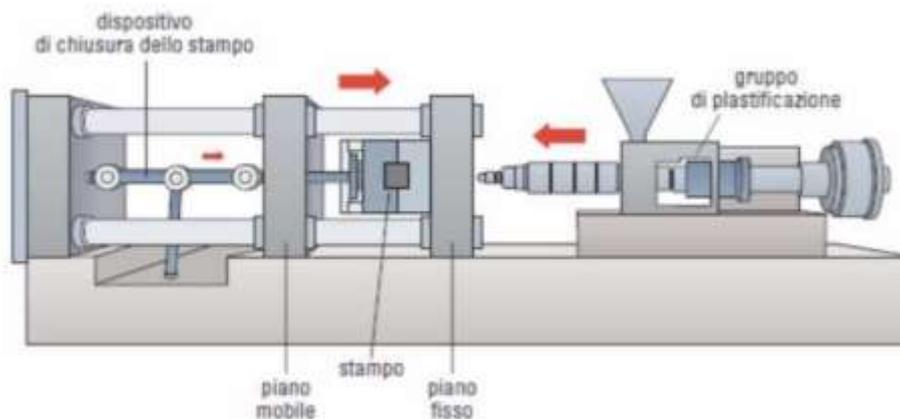


Figura 7: Apparecchiatura per stampaggio ad iniezione schematizzata.

Una delle tecniche produttive più utilizzate per la formatura di materiali compositi è lo stampaggio ad iniezione (*Injection Moulding*), utile alla realizzazione di manufatti sia a matrice termoplastica che talvolta anche termoindurente. Questa tecnica consiste in diversi step, che portano dal polimero pellettizzato o in polvere al materiale finito: prima di tutto il solido polimerico viene caricato all'interno dell'apparecchiatura mediante una tramoggia di carico e plasticizzato attraverso la rotazione, e quindi la pressione, di una vite (la più utilizzata è quella reciprocativa) e riscaldamento ad alte temperature; una volta ottenuto il fuso polimerico, avente un volume calibrato, si blocca la rotazione della vite e si procede all'iniezione del fuso in uno

stampo attraverso la spinta di un pistone idraulico e un ugello di iniezione collegato proprio allo stampo; il liquido avente una viscosità adatta allo scorrimento nella luce di iniezione, ricopre l'impronta dello stampo caldo, prendendone la forma (esistono anche stampi multi-impronta che permettono la produzione di più oggetti in serie contemporaneamente); una volta raffreddato e solidificato il polimero, la componente "maschio" dello stampo scorre e l'oggetto viene espulso assieme alle parti accessorie, che possono successivamente essere rimosse dall'oggetto ed eventualmente riciclate. Nel caso di materiali compositi, i rinforzi o i fillers aggiunti alla matrice possono essere inseriti sia nel processo di plastificazione, in modo da garantire maggiore omogeneità al materiale finale se le temperature di massimo utilizzo di tali additivi lo consente, sia direttamente all'interno dell'impronta dello stampo, se la geometria e le consecutive proprietà ottenibili dal materiale lo favoriscono. Un esempio di impianto relativo alla tecnica di stampaggio ad iniezione è presente in *Figura 7*, in cui vengono illustrate le diverse parti dell'apparecchiatura. Se la matrice da produrre è un copolimero, nel caso di matrici termoplastiche, il polimero viene fuso all'interno della cavità in cui è presente la vite, ed in questo modo si ottiene la formulazione del manufatto finale; nel caso di termoindurenti, invece, spesso si ricorre alla tecnologia RIM (*Reaction Injection Moulding*), ovvero una tecnica che permette di reticolare il precursore polimerico (sottoforma di liquido viscoso) all'interno dello stampo. Nel caso dei materiali compositi la tecnica prende il nome di RRIM (*Reinforced Reaction Injection Moulding*), nella quale il rinforzo viene introdotto nella maggior parte dei casi all'interno dello stampo stesso prima della reticolazione della resina polimerica.

La tecnica più importante per la realizzazione di manufatti aventi sezione o diametro costante riguardante la formatura di compositi a matrice termoplastica (con cui se ne producono circa il

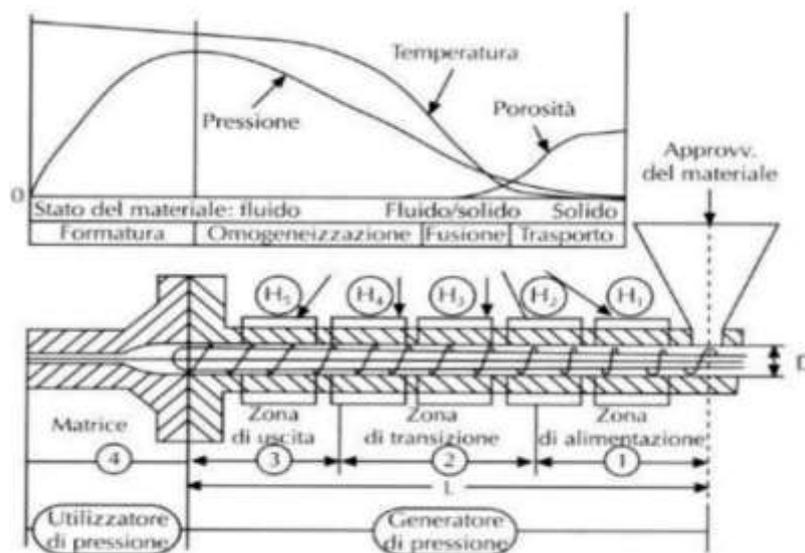


Figura 8: Apparecchiatura per estrusione schematizzata e relativa variazione interna di P, T e porosità.

60%), e utilizzata per la realizzazione del composito che si andrà ad analizzare in questo elaborato, è l'estrusione. A differenza dell'iniezione, discontinua, l'estrusione è un processo continuo, che permette quindi una produzione continua del materiale composito. Il materiale sotto forma principalmente di granuli o pellet viene caricato per gravità mediante una tramoggia di carico in continuo all'interno della barra di estrusione, in cui una vite senza fine, accoppiata ad un riscaldamento preliminarmente studiato e applicato, rende il materiale fuso e omogeneo. La vite, oltre a omogenizzare il materiale comprimendolo e mescolandolo, ha il compito di trasferire la massa di polimero fuso mediante i propri canali alla testa di estrusione, dove uscirà il materiale ancora caldo, e a seconda del polimero da trattare si dovrà scegliere il tipo di vite ottimale. La testa di estrusione poi produce il materiale, ma a causa degli effetti viscoelastici (in particolare, del *post-estrusion swelling*) le dimensioni dell'oggetto sono variabili: per avere le dimensioni volute bisogna abbinare una forza di trazione in modo tale che il fuso sia stirato lungo l'asse di estrusione. All'uscita dalla testa spesso è presente un sensore ottico, utile a monitorare il diametro dell'estruso man mano che esce. Lo schema di un'apparecchiatura di estrusione è raffigurato in *Figura 8*, in cui vengono evidenziate anche le variazioni di temperatura, pressione e porosità dalla zona di alimentazione della barra fino alla testa di estrusione. Per quanto concerne la barra di estrusione dell'apparecchiatura, i granuli di polimero hanno un volume maggiore della stessa massa di liquido, quindi l'area del canale diminuisce lungo l'asse dell'estrusore per poter avere una portata costante. L'aumento dell'omogeneità sottoponendo il fuso polimerico ad un intenso scorrimento prende il nome di effetto barriera: la forzatura di esso attraverso piccolissime fessure causa la rottura di eventuali agglomerati e impedisce l'avanzamento di particelle non fuse. Per migliorare l'efficienza di miscelazione, talvolta, si possono utilizzare viti accoppiate conrotatorie o controrotatorie, che garantiscono migliore omogeneità nel caso si debbano mescolare fluidi particolarmente ostici. Per il fatto che il processo risulta essere continuo, bisogna evitare che si verifichino problemi di sottoalimentazione nella barra di estrusione, garantendo che il flusso di polimero pellettizzato in ingresso non si interrompa mai. Per la realizzazione di materiali compositi mediante questa tecnica, il rinforzo viene aggiunto o attraverso miscelazione preliminare al polimero (in modo da avere nel materiale in granuli già la composizione desiderata relativa al composito), o direttamente nella barra di estrusione assieme alla matrice stessa (che tornando in fase fluida si amalgama al rinforzo mentre procede verso la testa di estrusione).

In *Figura 9* sono illustrati diversi tipi di processi di formatura di materiali compositi messi a confronto rispetto alle loro performance: come si può notare dall'immagine, i materiali compositi a matrice termoplastica rappresentano al giorno d'oggi il tipo più importante sotto questo punto di vista, vantando una produzione nettamente superiore ad altri tipi di processi di formatura e rispetto ad altri tipi di materiali compositi, e fornendo oltre a ciò anche buone performance durante la vita d'uso del materiale finito.



Figura 9: Prestazioni vs Produttività di diversi processi di lavorazione con materiali compositi (Fonte: Hexcell).

Come già accennato in precedenza, in un'ottica sempre più green di tutto ciò che concerne processi e prodotti utilizzati nell'industria chimica e nella vita delle persone, si sta spostando l'attenzione dalle matrici tradizionalmente più utilizzate a matrici biodegradabili e formate mediante processi bio-sostenibili. Queste matrici non è necessario che derivino solamente da fonti rinnovabili per essere denominate biodegradabili, ma possono derivare anche da fonti fossili, in quanto il termine "biodegradabile" si riferisce alla persistenza che ha il materiale nell'ambiente in cui viene utilizzato o scaricato, e quindi la proprietà di un materiale di degradarsi completamente per fermentazione nell'ambiente in diossido di carbonio e acqua: pertanto, bioplastiche che derivano da fonti rinnovabili possono non essere biodegradabili (come per esempio LDPE), mentre plastiche sintetiche derivanti da fonti fossili possono anche essere biodegradabili. Tra le bioplastiche, la più annoverata è il Poli-Acidolattico o Acido Polilattico (PLA), che per le caratteristiche che presenta si presta bene a comporre una vasta gamma di materiali per diverse applicazioni in svariati settori produttivi.

1.1.1.1. Chimica dell'Acido Polilattico:

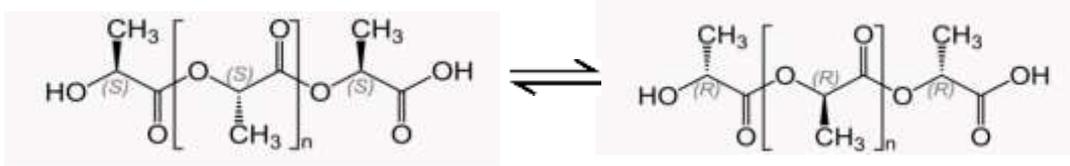


Figura 10: Struttura molecolare del Poli(Acido lattico): enantiomeri L e D.

La disponibilità limitata di risorse petrolifere e considerazioni di tipo ambientale hanno posto l'accento sullo sviluppo di materie prime rinnovabili per l'ottenimento di polimeri da esse, che diverranno poi via via sempre più importanti di pari passo alla diminuzione del petrolio stesso. Tra i biopolimeri (biodegradabili) che più di tutti si prestano alla realizzazione di materie plastiche vi è l'Acido Polilattico, il miglior esempio per la produzione di biomateriali e *biochemicals* da biomasse, materiale prodotto ormai da anni il quale mercato risulta ormai consolidato. Esso, infatti, è essenzialmente adatto alla produzione di imballaggi (alimentari e non), di stoviglie usa e getta, di materiali per uso agricolo e biomedico, di fibre tessili, ecc., anche se in base a stime aziendali, ad oggi il 70% della produzione di tale materiale è assorbita esclusivamente dal packaging. Le principali aziende produttrici che possono vantare la produzione sono la "Natureworks" negli USA, la "Toyota" in Giappone, la "Hycail" in Olanda e la "Biomer" in Germania, con una produzione globale annuale stimata attorno alle 800.000 tonnellate per il 2020, e che pongono tale materiale come quello più potenzialmente adatto alla sostituzione di polimeri convenzionali prodotti dal settore petrolchimico [4].

Questo biopolimero, più correttamente denominato Poli (acido lattico), è un poliesteri termoplastico biodegradabile e compostabile prodotto per polimerizzazione dell'Acido Lattico,

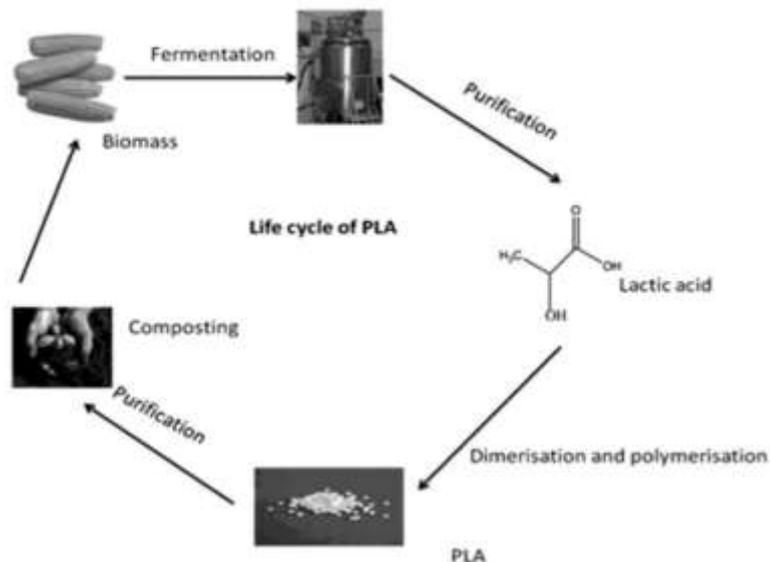


Figura 11: Ciclo di vita dell'Acido Polilattico.

la cui struttura chimica è evidenziata in *Figura 10*. Esso può esistere sotto due forme enantiomeriche (l'enantiomero L e quello D) ma soltanto dall'isomero otticamente attivo, quello L, è possibile ottenere il PLA cristallino. Oltre alla resistenza a trazione e al modulo elastico relativamente elevati rispetto ad altri materiali termoplastici come Polietilentereftalato (PET) e Polipropilene (PP), la sua bassa resistenza agli urti, aggiunta alla sua minor tolleranza e resistenza al calore e alla sua tendenza a subire idrolisi per assorbimento di acqua dall'ambiente circostante (come ogni poliestere) lo rendono inadeguato per le applicazioni più esigenti, nonostante rimanga il materiale più promettente per la produzione di prodotti ecologici ad elevate prestazioni. Un altro aspetto importante che caratterizza questo biopolimero, oltre come accennato alla sua biodegradabilità e compostabilità, è la sua biocompatibilità, caratteristica che lo rende particolarmente adatto ad applicazioni biomediche [2]. Un materiale di questo tipo, infatti, essendo biocompatibile, non dovrebbe produrre effetti tossici o cancerogeni nei tessuti locali una volta inseritosi. La materia prima rinnovabile per la produzione industriale di PLA deve essere costituita da carboidrati, ed è quindi identificata principalmente nel mais, dalla quale viene appunto estratto, e grazie al quale ogni 2,5 Kg di materia prima utilizzata viene prodotto circa 1 Kg di PLA. Il processo di produzione, tuttavia, è caratterizzato da elevati fabbisogni energetici (circa 54 MJ/Kg) ed è suscettibile di alcuni perfezionamenti, soprattutto grazie a quella che è definita "utilizzo multifunzionale della biomassa" (la cosiddetta "bioraffineria").

- **Produzione del PLA:**

Come accennato in precedenza, le materie prime più utilizzate per la sintesi del PLA sono il mais, le barbabietole da zucchero e le patate, materie prime rinnovabili di prima generazione particolarmente ricche di carboidrati, dalla quale per idrolisi enzimatica si ottiene il glucosio; da esso, successivamente, per fermentazione seguita poi da purificazione si ottiene l'acido lattico (acido 2-idrossipropionico), come illustrato nel ciclo di vita del PLA di *Figura 11*, che contiene un centro chirale. L'acido lattico così prodotto si presenta come miscela di enantiomeri D e L, in cui però l'enantiomero L risulta essere predominante, essendo presente in un rapporto D/L di circa 0,5/99,5. Una volta ottenuto il monomero, il PLA si può produrre per semplice polimerizzazione mediante policondensazione con perdita di una molecola d'acqua per ogni 2 molecole di acido polimerizzate. Questa via sintetica, però, produce un PLA a basso peso molecolare, che nel suo stato vetroso risulta essere fragile e spesso poco adatto per molte applicazioni: il peso molecolare del polimero così ottenuto è dovuto alla viscosità del fuso polimerico e dalla presenza di acqua, che deve essere categoricamente neutralizzata o rimossa.

Per sopperire a questa problematica si attua prima una dimerizzazione del monomero di partenza, formando così il Lattide (dimero dell'acido lattico). Quest'ultimo viene purificato mediante distillazione sottovuoto e con la successiva apertura dell'anello lattidico e tramite riscaldamento avviene la polimerizzazione del lattide. Questo processo, grazie all'utilizzo del lattide ed all'assenza di solventi, permette di ottenere PLA ad elevato peso molecolare. Il dimero formato contiene frequentemente delle impurezze, come metalli pesanti, cloro, ecc.: controllandone la purezza, è possibile ottenere un ampio range di pesi molecolari, e ciò rende quindi possibile anche la modulazione delle proprietà del PLA così prodotto. Oltre a questo processo Mitsui Toatsu Chemicals ha recentemente commercializzato un nuovo processo (illustrato assieme ad altri processi per la produzione del PLA in *Figura 12*) in cui l'acido lattico e il catalizzatore vengono disidratati azeotropicamente in un solvente a refluxo, avente anche alto punto di ebollizione ed anche aprotico, a pressioni inferiori, che consentono l'ottenimento di PLA ad ancor più elevato peso molecolare [2].

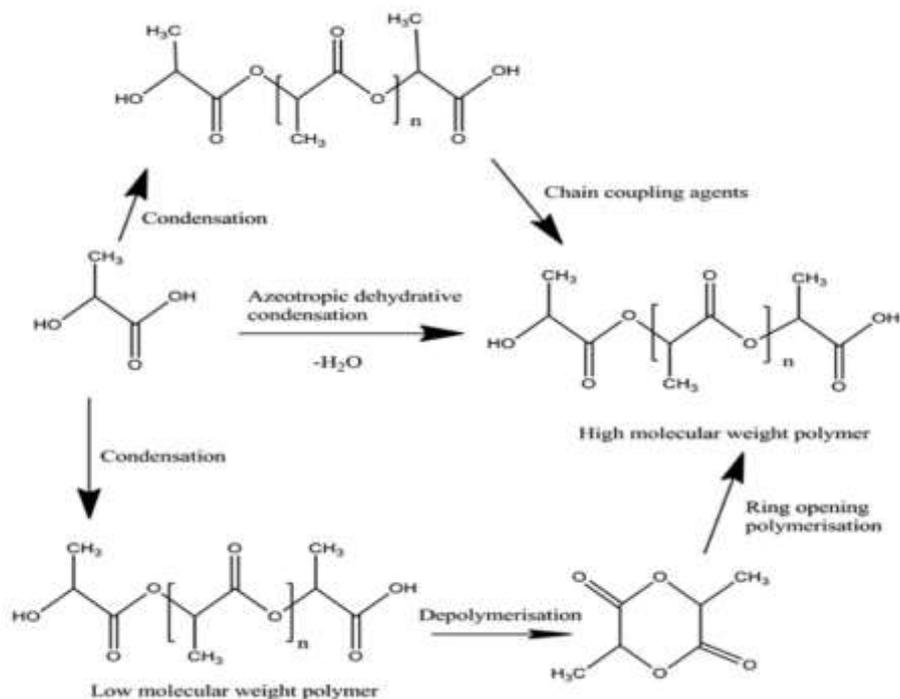


Figura 12: Processi utili alla produzione del PLA.

Una volta utilizzati, i materiali contenenti PLA, per completare il ciclo di vita di tale prodotto, possono come detto in precedenza essere riciclati: essi, infatti, essendo termoplastici, per riscaldamento possono tornare alla loro condizione di fluidi viscosi ed essere rilavorati per ottenere materiali di diversi tipi utili per applicazioni inferiori, oppure impiegati come fertilizzanti una volta sottoposti a compostaggio, caratteristiche ambedue molto importanti dal punto di vista della sostenibilità ambientale.

- **Lavorazione del PLA:**

La lavorazione del PLA è molto più impegnativa rispetto a quella delle materie plastiche identificate come commodities a causa della sua natura igroscopica e la sua stabilità a fusione relativamente scarsa. Le tecniche di lavorazione comunemente usate per le plastiche tradizionali, come stampaggio ad iniezione, film estensibile, film estruso, termoformatura ecc., possono essere applicate anche per il PLA. Le proprietà del polimero dipenderanno quindi dalle condizioni specifiche utilizzate durante le fasi di lavorazione. I parametri principali da poter modificare durante la lavorazione del fuso sono la temperatura, il tempo di permanenza, il contenuto di umidità e l'atmosfera. I vari mezzi utili per migliorare la lavorabilità del PLA possono essere suddivisi in due macrocategorie: quelli eseguiti nel fuso come processo di finitura e quelli eseguiti come fase di lavorazione successiva e indipendente. Il processo eseguito nel fuso, come la disattivazione del catalizzatore, si concentra principalmente sul miglioramento della stabilità del fuso. I disattivatori utilizzati per il PLA sono composti

Tabella 2: Condizioni di lavorazione del PLA (Nature Works Ingeo-3001 D).

Melt temperature	390°F	200°C
Feed throat	70°F	20°C
Feed temperature (crystalline pellets)	330°F	165°C
Feed temperature (amorphous pellets)	300°F	150°C
Compression section	380°F	195°C
Metering section	400°F	205°C
Nozzle	400°F	205°C
Mold	75°F	25°C
Screw speed	100–175 rpm	
Back pressure	50–100 psi	
Mold shrinkage	0.004 in/in. +/-0.001	

contenenti fosforo, antiossidanti, derivati dell'acido acrilico e perossidi organici. L'essiccazione del polimero è generalmente raccomandata prima della lavorazione del PLA al fine di minimizzare la termoidrolisi che si verificherebbe e la conseguente riduzione del peso molecolare del polimero durante la lavorazione del fuso. Le condizioni di essiccamento consigliate per il PLA sono 60°C sottovuoto o sotto aria calda e secca. Tipicamente il polimero viene essiccato a meno di 100 ppm (0,01%, w/w) di contenuto di acqua. Natureworks LLC, uno dei principali fornitori di PLA, ha raccomandato di asciugare le resine fino ad un contenuto di umidità di 250 ppm (0,025%, w/w) o inferiore prima dell'estrusione. I processi che hanno tempi di permanenza lunghi o alte temperature che si avvicinano a 240°C dovrebbero asciugare le resine al di sotto di 50 ppm per ottenere la massima ritenzione di peso molecolare [5, 6]. Le

varie condizioni di lavorazione del PLA di Nature Works Ingeo-3001 D sono elencate nella *Tabella 2*.

- **Proprietà del PLA:**

Proprietà Barriera: Poiché il l'Acido Polilattico trova molte applicazioni nel settore dell'imballaggio, le sue proprietà barriera ovvero essenzialmente la sua impermeabilità principalmente per l'anidride carbonica, l'ossigeno e il vapore acqueo sono state ampiamente studiate. I coefficienti di permeabilità alla CO₂ per i polimeri PLA sono inferiori a quelli conosciuti per il polistirene cristallino a 25°C e umidità relativa (RH) dello 0% e superiori a quelli per il PET. Poiché la diffusione avviene attraverso le regioni amorfe di un polimero, un aumento dell'estensione della cristallizzazione comporterà inevitabilmente una diminuzione della permeabilità. La permeabilità per quanto riguarda l'ossigeno per il film 98/2 PLA è $3,5 \times 10^{-18}$ e 11×10^{-18} rispettivamente a 5°C e 40°C, quasi simili al PET [4]. Auras et al. hanno dimostrato che la permeabilità per i polimeri di L-lattide al 98% è quasi costante nell'intervallo studiato nonostante il PLA sia piuttosto un polimero polare [7].

Proprietà meccaniche: Per quanto riguarda invece le proprietà meccaniche del PLA, esse possono variare in larga misura, spaziando da materiali morbidi ed elastici a materiali rigidi e ad alta resistenza, in base a diversi parametri come la cristallinità, il peso molecolare, la formulazione del materiale (plastificanti presenti, miscela costituente, tipi di compositi, ecc.) e l'elaborazione (ad es. l'orientamento del rinforzo). Ad esempio, il PLA commerciale, come il Poli-(92% L-lattide, 8% meso-lattide), ha un modulo di 2,1 GPa e un allungamento a rottura del 9%. Dopo la plastificazione, il modulo di Young diminuisce a 0,7 MPa e l'allungamento a rottura sale al 200%, con un corrispondente spostamento T_g da 58°C a 18°C [4]. Questo esempio testimonia come le proprietà meccaniche possano essere facilmente regolate e modulate per

Tabella 3: Proprietà meccaniche del PLA (Nature works-Ingeo Biopolymer 3001 D).

Physical properties	Ingeo resin	ASTM method
Specific gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16 kg)	22	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical properties		
Tensile yield strength, psi (MPa)	9000 (62)	D638
Tensile elongation (%)	3.5	D638
Notched Izod impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Flexural strength (MPa)	15,700 (108)	D790
Flexural modulus (MPa)	515,000 (3600)	D790
Heat distortion temperature (°C)	55	E2092

soddisfare diverse applicazioni. I prodotti a base di PLA possono essere riciclati dopo l'utilizzo e persino essere idrolizzati originando così nuovamente il monomero di acido lattico. Anche l'acido lattico riciclato può essere reintrodotta nel processo di polimerizzazione del PLA. Il PLA può anche essere introdotto nel ciclo di vita naturale della biomassa dove si degrada in anidride carbonica e acqua. Pertanto, la miscelanea del PLA diventa evidente in quanto può essere riciclata e anche decomposta come tutti i materiali naturali. I valori tipici delle proprietà meccaniche del PLA (Ingeo Biopolymer 3001 D) sono visualizzati nella *Tabella 3* [6], tratta dalla scheda tecnica delle opere Nature Ingeo Biopolymer 3001 D. In *Figura 13*, invece, viene posto a confronto il PLA con i polimeri più comunemente usati nelle applicazioni da commodity. Si può osservare dalla figura che l'allungamento a rottura del PLA è effettivamente inferiore al Polistirene (PS), dimostrando che è più fragile dello stesso [4]. Pertanto, anche se i biopolimeri, come il PLA in esame, hanno un grande potenziale commerciale per sostituire i polimeri convenzionali derivanti da fonti fossili o petrolifere, ma alcune proprietà, come la fragilità e la bassa temperatura di distorsione del calore, ne limitano l'uso in una vasta gamma di applicazioni. Pertanto, la modifica del PLA è un argomento studiato dagli scienziati dei polimeri di tutto il mondo.

Proprietà termiche e cristallinità: Come evidenziato precedentemente, le proprietà del PLA dipendono dalle sue caratteristiche molecolari quali grado di cristallinità, dimensione dei domini cristallini, morfologia e grado di orientamento della catena polimerica. Le proprietà

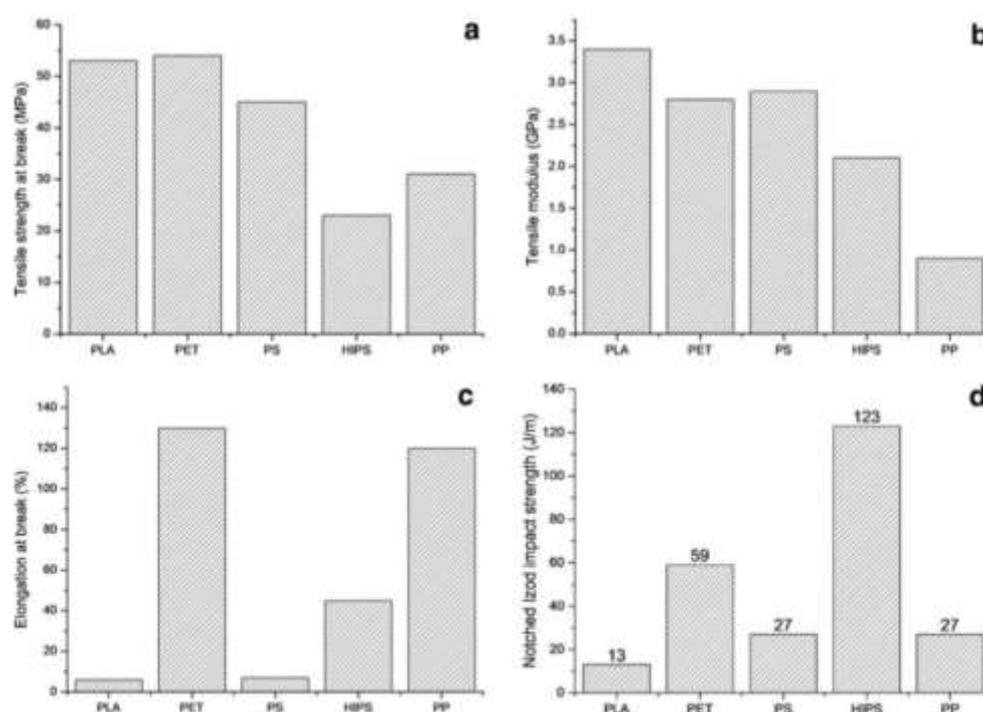


Figura 13: Confronto tra il PLA e altri polimeri utilizzati come commodities.

fisiche dell'Acido Polilattico sono correlate alla purezza enantiomerica degli stereo-copolimeri dell'acido lattico. Il PLA può essere totalmente amorfo oppure può contenere fino al 40% di fase cristallina: le resine di PLA contenenti più del 93% di acido L-lattico sono semicristalline, ma quando la percentuale è compresa tra il 50% e il 93% il polimero risulta completamente amorfo. Generalmente, la maggior parte dei PLA sono costituiti da copolimeri degli enantiomeri L e D, poiché i mezzi di reazione contengono spesso alcune impurezze di meso-lattide. A seconda delle condizioni di preparazione, il PLLA può esistere in diverse forme cristalline allotropiche. La forma α mostra un modello di diffrazione ben definito: questa struttura, con una temperatura di fusione di 185°C, è più stabile della sua controparte β , che fonde a 175°C. La forma γ è ottenuta invece dalla cristallizzazione epitassiale del polimero (ovvero cristallizzazione nella quale la deposizione di sottili strati di materiale cristallino su un substrato massivo, anch'esso cristallino, ne indirizza la crescita e ne determina le proprietà strutturali). Per quanto concerne la cinetica di cristallizzazione del PLA, essa è risultata piuttosto lenta e presenta proprietà simili a quelle del PET. La velocità di cristallizzazione può aumentare con una diminuzione del peso molecolare, con conseguente abbassamento delle proprietà meccaniche. Il PLA può poi inoltre essere orientato conseguentemente alla lavorazione subita e l'orientamento della catena aumenta la resistenza meccanica del polimero. Se l'orientamento viene eseguito a bassa temperatura, il PLLA risultante ha un modulo più elevato senza alcun aumento significativo della cristallinità. Proprio perché il PLA è un polimero semi-cristallino ma caratterizzato da una cristallizzazione piuttosto lenta, molto spesso viene eseguito il processo di ricottura (in inglese *annealing*) del polimero a temperature comprese tra 75°C, dopo T_g , e il suo punto di fusione. La temperatura scelta deve provocare al polimero lo sblocco delle proprie catene, permettendo mediante riscaldamento e successivo rapido raffreddamento a temperatura ambiente di raggiungere un ordine più elevato nella disposizione delle macromolecole, causando un maggior grado di cristallinità al polimero che porta di conseguenza ad avere un miglioramento delle proprietà meccaniche dello stesso. Si è potuto osservare relativamente alla ricottura appena menzionata come i copolimeri di PLA cristallizzabili per ricottura producano spesso due picchi di fusione [7] e sono state avanzate diverse ipotesi per spiegare questa caratteristica. Bisognerà quindi in fase di analisi fare attenzione alle temperature utilizzate durante il processo, in quanto al variare della composizione del materiale contenente PLA varierà anche la temperatura ottimale alla quale effettuare l'*annealing*.

Vantaggi nell'utilizzo del PLA: L'ampio uso di polimeri non rinnovabili in molte applicazioni industriali e domestiche può provocare immensi problemi ecologici legati al loro consumo. L'utilizzo di polimeri foto- e bio-degradabili naturali o sintetici (tra i quali rientra il PLA) risulta molto promettente, ma ancora impegnativo per un'ampia varietà di applicazioni. I principali vantaggi della plastica biodegradabile sono che possono essere compostati con rifiuti organici e restituiti per arricchire il terreno. Il loro uso non solo ridurrà le lesioni agli ecosistemi causate dallo scarico di materie plastiche convenzionali, ma ridurrà anche il costo della manodopera per la rimozione dei rifiuti di plastica nell'ambiente poiché sono degradati naturalmente, nonché garantirà un risparmio anche dal punto di vista energetico nel loro smaltimento post consumo. Potrebbero essere riciclati in utili monomeri e oligomeri mediante trattamento microbico ed enzimatico.

Tale materiale, in conclusione, sta assumendo con il tempo sempre più importanza, sia utilizzato come tale per applicazioni come stoviglie monouso o oggetti di uso quotidiano, sia additivato o rinforzato per altri settori quali quello agricolo, energetico, ecc. Sono stati sviluppati nel tempo diversi metodi per produrre manufatti in PLA o compositi costituiti da tale matrice; parallelamente anche il mercato riguardante gli agenti rinforzanti ha iniziato a presentare le prime soluzioni *green*: per esempio, l'uso di compositi di PLA rinforzati con bio-fibre o fibre naturali è stato rapidamente esteso grazie alla disponibilità di tali tipi di fibre derivate da risorse rinnovabili, da utilizzare come fibre di rinforzo in compositi a matrice sia termoplastica che termoindurente, nonché per il profitto ambientale positivo guadagnato da tali materiali [4].

1.1.2. Tipologie di rinforzo:

Il rinforzo, come descritto precedentemente, è rappresentato da una fase dispersa all'interno di una fase continua, che viene appunto dispersa attraverso varie modalità all'interno della matrice e ha il compito di assicurare rigidezza e resistenza meccanica al materiale composito risultante, assumendo su di sé la maggior parte del carico esterno applicato.

Una prima classificazione dei materiali compositi, e quindi dei rinforzanti stessi, può essere effettuata in base alla morfologia: essi, quindi, si possono suddividere in rinforzi particellari o a fibre corte discontinue, rinforzi fibrosi (a fibre lunghe continue), e rinforzi laminari, a seconda che il rinforzo all'interno di essi sia costituito appunto rispettivamente da particelle o fibre corte, fibre lunghe, o lamelle. Da notare in prima analisi come il fenomeno dell'anisotropia descritto in precedenza sia evidente per compositi laminari o fibrorinforzati, mentre sia meno presente o assente per compositi particellari o a fibre corte. Essendo poi il rinforzo in generale più rigido

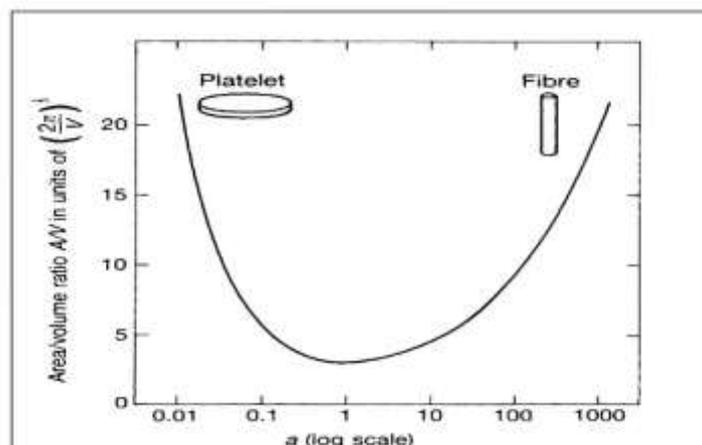


Figura 14: Rapporto superficie/volume in funzione del rapporto assiale di aspetto del cilindro per un dato rinforzo.

della matrice, come già precedentemente accennato, esso si deformerà meno nel caso in cui il materiale venga sottoposto a sforzi, e causerà una minor deformazione, di conseguenza, anche alla matrice stessa. In questo, il ruolo dell'interfaccia rinforzo-matrice risulta fondamentale: essa, infatti, deve essere la più elevata possibile in modo da avere una maggior efficacia nella sua azione rinforzante, e il parametro che identifica questa sua caratteristica è il rapporto superficie/volume dell'agente rinforzante, che deve essere di conseguenza il più elevato possibile.

Come dimostrato dalle evidenze sperimentali e mostrato in *Figura 14*, i rinforzanti più efficaci nella loro azione sono risultati essere quelli a forma lamellare (aventi un rapporto assiale di aspetto del cilindro molto inferiore all'unità) e a forma di fibra (ovvero aventi un rapporto assiale di aspetto del cilindro molto superiore all'unità), e che ne identifica così le forme privilegiate per poter ottenere prestazioni considerevoli.

- **Compositi particellari:**

I materiali compositi additivati con rinforzi particellari, come visto, sono gli unici materiali tra i compositi ad essere isotropi, ovvero le loro proprietà meccaniche non dipendono dalla direzione in cui è diretta la sollecitazione applicata. Nei compositi particellari una seconda fase solida di natura appunto particellare è aggiunta alla matrice polimerica per conferire migliori proprietà al materiale finale. Il rinforzo particellare all'interno della resina viene disposto in modo casuale, in modo tale da garantire omogeneità a livello di proprietà meccaniche, proprietà fisiche e aspetto del composito risultante.

A seconda dello scopo per il quale vengono aggiunte, queste particelle si distinguono in riempitivi (*filler* e cariche) e rinforzanti. I riempitivi generalmente sono caratterizzati dal loro

basso costo, dalla loro larga disponibilità sul mercato, si presentano sottoforma di polvere (che ne facilita il mescolamento con la fase continua) e soprattutto, possono essere aggiunti in un materiale composito in quantità rilevanti (fino all'80% in volume). A differenza di essi, invece, i rinforzanti migliorano le caratteristiche meccaniche (caratteristiche come modulo elastico, carico di rottura, durezza superficiale, resistenza all'urto) e termiche (proprietà caratteristiche come la resistenza al calore e la stabilità dimensionale a caldo) del materiale finale, influenzando quindi anche sul tipo di applicazione possibile del composito così ottenuto.

In fase di progettazione e durante il processo di ottenimento di un materiale composito di questo tipo, bisogna tener presente che le particelle additivate devono essere completamente bagnate dal polimero costituente la matrice, e per migliorare la bagnabilità del rinforzo spesso essi vengono trattati superficialmente con additivi bagnanti o accoppianti come silani o stearati. Fattori importanti, inoltre, nell'interazione polimero-particella sono le dimensioni e la forma delle particelle addizionate: tenendo presente le considerazioni effettuate precedentemente sul rapporto superficie/volume proprio del rinforzante aggiunto, l'effetto di rinforzo e le proprietà di dispersione all'interno del polimero migliorano diminuendo le dimensioni delle particelle.

Per quanto riguarda le cariche, quella maggiormente utilizzata è il carbonato di calcio (CaCO_3): essa infatti è presente sul mercato a basso costo, non è tossica (ed è quindi adatta per compositi destinati al settore alimentare), presenta un colore bianco (che quindi non interferisce con i coloranti aggiunti al materiale), possiede una bassa durezza (che fa sì che non vada ad usurare stampi o macchinari durante il processo produttivo), ed è disponibile in un vastissimo range di granulometria, oltre ad essere chimicamente basico. Un rinforzo particellare importante da annoverare risulta essere il carbon black utilizzato nei materiali compositi per ridurre i costi della resina, aumentarne la rigidità, la resistenza ai raggi UV e variarne la conducibilità elettrica: esso consiste in particelle sferiche di 0,01-0,1 μm di diametro (10-100 nm) di carbonio, che possono unirsi in forma di aggregati risultando ancor più efficaci nella loro azione di rinforzo. Questo rinforzante viene utilizzato principalmente per le gomme, dove risulta particolarmente efficace per il legame che crea con la stessa, assorbendone segmenti di catena polimerica sulla propria superficie porosa.

- **Compositi fibrosi:**

Come visto precedentemente, questo tipo di materiali compositi presenta caratteristiche importanti di anisotropia, che devono essere prese in considerazione in fase di progettazione e di utilizzo. Per rimediare a questo problema, si sono pensate diverse soluzioni, alcune delle

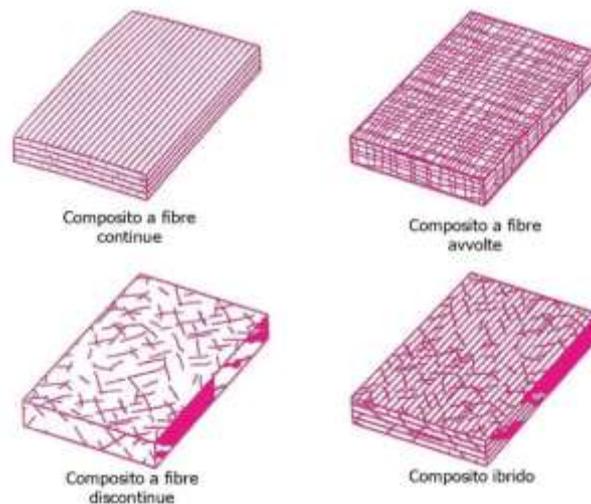


Figura 15: Soluzioni adottate per sopperire al problema dell'anisotropia per compositi fibrosi.

quali raffigurate in *Figura 15*. La caratteristica dell'anisotropia, però, non rappresenta solo uno svantaggio, ma può a volte tornare utile se controllata: il materiale infatti viene rinforzato nelle direzioni dove si sa che verrà applicata la sollecitazione e dunque vi sarà così un'ottimizzazione delle prestazioni. Questo tipo di compositi può differenziarsi per il tipo di fibra utilizzata al suo interno: esistono, infatti, compositi a fibre continue (o lunghe), a fibre discontinue (o corte) allineate tra loro e a fibre discontinue (o corte) disposte in maniera random nelle tre dimensioni dell'oggetto.

A seconda delle proprietà richieste dall'applicazione finale, possono essere utilizzati diversi tipi di rinforzanti fibrosi, differenziati essenzialmente dalla loro natura: tra le fibre, quelle più utilizzate sono le fibre di carbonio, le fibre di vetro, le fibre polimeriche (quindi aramidiche, polietilene, ecc.), le fibre di basalto e le fibre naturali. Ogni fibra citata si distingue dalle altre in base alla densità, alla lunghezza e alle proprietà meccaniche intrinseche, e grazie a ciò è possibile modulare le proprietà e i costi del composito mediante la scelta opportuna del tipo di fibra da aggiungere alla matrice polimerica.

Fibre di vetro: Il vetro è costituito da miscele omogenee e solidificati allo stato amorfo (cioè senza una struttura cristallina regolare) di SiO_2 , BaO_2 , TiO_2 , CaO , MgO , e Al_2O_3 . Esistono in commercio diversi tipi di fibre di vetro, identificabili con una lettera minuscola in base all'impiego cui sono destinati: la lettera C identifica fibre di vetro resistenti agli agenti chimici; la M, invece, fibre per impieghi che richiedono elevato modulo di elasticità; ecc. Le fibre di vetro sono generalmente prodotte tramite trafilatura e successivo trattamento chimico per migliorare le caratteristiche di scorrevolezza e l'adesione all'interfaccia con la matrice. Tali fili vengono poi avvolti a bobina su fuso e messi in commercio tal quali. Le fibre di vetro

presentano come vantaggi un basso costo di produzione, un'elevata resistenza meccanica e una bassa densità. Come svantaggi, invece, esse presentano basso modulo di elasticità e bassa rigidità, che comportano elevate deformazioni sotto l'applicazione di carichi anche relativamente bassi per determinati tipi di applicazione [8].

Fibre di carbonio: Le fibre di carbonio sono generalmente ottenute da un materiale base detto precursore (fibra polimerica come il poliacrilonitrile). Tale materiale in soluzione viene passato in una filiera, ottenendo dei filamenti. A questo step segue poi un riscaldamento prolungato a 220 °C in atmosfera ossidante che serve a modificare la catena polimerica rendendola ad anelli chiusi ed allineati. Le fibre, che si presentano nere e rigide, vengono sottoposte ad una carbonizzazione a 1000 – 1500 °C in atmosfera inerte, cui segue una grafitizzazione a 2000 – 3000 °C (se il risultato che si vuole avere è l'ottenimento di fibre di carbonio grafitiche, altrimenti ci si ferma allo step di riscaldamento precedente all'ultimo). Durante tali procedimenti le fibre sono tenute in tensione in modo da orientare i cristalli grafitici ed aumentarne di conseguenza la resistenza. Il prodotto finito è costituito da fasci di fibre, molto utilizzati in campo aeronautico perché aventi basso peso specifico, basso coefficiente di dilatazione termica, elevata resistenza meccanica ed elevata rigidità meccanica [8].

Fibre aramidiche (Kevlar): Kevlar è il nome commerciale caratteristico di un particolare tipo di fibra aramidica avente alta resistenza meccanica. Il polimero di partenza dal quale si ottiene è una soluzione di ammine addizionata con acido cloridrico, mantenuto a bassa temperatura. Si effettua, poi, la trafilatura ad alta temperatura, seguita da un raffreddamento, al quale trafilato successivamente viene svolto un bagno a bassa temperatura. I tipi di Kevlar più utilizzati commercialmente sono il Kevlar 29, per la sua resistenza agli urti, e il Kevlar 49 (per costruire componenti strutturali), per l'elevata rigidità meccanica e notevole resistenza meccanica. La fibra di questo materiale, così formata, resiste bene alla corrosione, non fonde, carbonizza a 500 °C, non ha conducibilità elettrica e propaga con difficoltà le cricche, tutti aspetti positivi nelle applicazioni nel quale esse trovano impiego [8].

Fibre di Carburo di Silicio (SiC): Questo particolare tipo di fibre ha natura ceramica e per questo esse possiedono, quindi, elevata resistenza meccanica, oltre ad essere trasparenti alle onde elettromagnetiche nella banda radar. Tali fibre possono essere lunghe ed orientate, oppure corte e compatte, o possono anche presentarsi sotto forma di Wiskers, distribuite uniformemente in matrici di lega leggera di alluminio, consentendo di ottenere un incremento di rigidità del 50% rispetto a quella del materiale metallico di base. A tale caratteristica, però,

si somma una certa fragilità dovuta ad una bassa deformabilità. L'obiettivo quindi nel loro utilizzo è sempre quello di ottenere un buon compromesso tra rigidità e fragilità del materiale finito, anche se proprio per questo tipo di aspetti tali fibre sono meno utilizzate rispetto a quelle precedentemente citate [8].

Riguardo questo campo, sia per quanto concerne rinforzanti/additivi di tipo fibroso e particellare, l'impegno in questi ultimi anni è stato quello di spostare l'attenzione dai rinforzanti/additivi elencati in precedenza a materiali "Green" aventi la stessa funzione. La parola "Green" associata ai materiali si riferisce a una classe di materiali che sono biodegradabili e rinnovabili, e quindi in grado di risolvere le problematiche associate a sostenibilità e impatto ambientale. Tali materiali risultano ovviamente attraenti in considerazione delle loro caratteristiche a basso impatto ambientale e di completa biodegradabilità. Negli ultimi tempi grande attenzione è stata data a questa classe di materiali a causa dei continui dibattiti sulle problematiche associate ai cambiamenti climatici e le richieste di nuove normative più stringenti, sottolineando la necessità dell'utilizzo di risorse rinnovabili per un ambiente pulito [3].

1.1.3. PLA additivato con Bio-rinforzi:

I materiali compositi green combinano fibre e/o particelle rinforzanti vegetali o più genericamente di origine naturale con resine naturali biodegradabili per generare un composto naturale. Le resine, le fibre e le particelle utilizzate nei compositi green, invece, sono biodegradabili: quando vengono portati in discarica, essi si decompongono sotto l'azione dei microrganismi trasformandosi in acqua (H_2O) e anidride carbonica (CO_2), assorbite dagli organismi vegetali come nutrimento per la loro crescita e il loro sostentamento. In questo contesto, la riciclabilità dei componenti di un materiale composito è uno dei problemi principali su cui si è posta l'attenzione: il fatto che i componenti costituenti un manufatto finito possano essere riassorbiti in natura come nutrimento e non impattino sull'ambiente che ci circonda rappresenta una peculiarità molto vantaggiosa date le normative sempre più stringenti relative a questo aspetto. La riciclabilità dei compositi porterà grandi vantaggi economici, rappresentando una soluzione alla riduzione dei rifiuti destinati alle discariche. I compositi green oggi sono in grado di proporsi come valida alternativa dei materiali compositi convenzionali, che generano rifiuti a fine vita [3].

Per sopperire alle problematiche enunciate precedentemente questo nuovo tipo di materiali basati sul concetto di biodegradabilità e sostenibilità delle sostanze sta prendendo sempre più

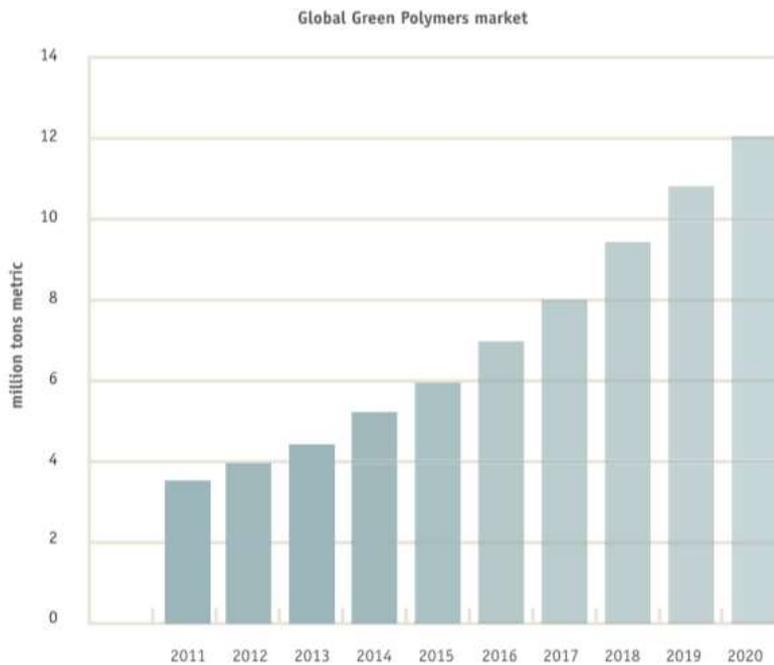


Figura 16: Mercato globale dei polimeri “Green” dal 2011 al 2020
(Fonte: Nova Institute).

piede nell’industria chimica e non, riuscendo a raggiungere anche settori come quello agricolo e del packaging, registrando un incremento sempre più importante dei dati relativi al loro mercato: nel 2011 la produzione complessiva di bio-polimeri è stata di 3,5 milioni di tonnellate, che rappresentano una quota dell’1,5% della produzione complessiva di polimeri di 235 milioni di tonnellate (Figura 16). Gli attuali produttori di bio-polimeri hanno stimato una produzione di quasi 12 milioni di tonnellate per la fine del 2020. Con una produzione di polimeri totale prevista di circa 400 milioni di tonnellate nel 2020, la quota di biopolimeri dovrebbe aumentare dall’1,5% nel 2011 al 3% nell’anno in corso, il che significa che la capacità di produzione di bio-polimeri è cresciuta più rapidamente della produzione complessiva di polimeri. Il mercato dei polimeri a livello mondiale è stato stimato in 2,5 miliardi di USD nel 2015 e si pensa si raggiungeranno i 5,5 miliardi di USD alla fine del 2020 con un CAGR dell’11,47% tra il 2015 e il 2020 [3].

Gli sforzi della ricerca in corso sono indirizzati allo sviluppo di una nuova classe di materiali composti green completamente biodegradabili, combinando fibre di origine naturale con resine biodegradabili. Le principali motivazioni sono così riassumibili: i materiali composti green sono *eco-friendly* poiché completamente biodegradabili a fine vita e sono sostenibili perché basati su materiali rinnovabili. I compositi totalmente green possono essere efficacemente utilizzati in molte applicazioni, come i prodotti di consumo con elevati volumi produttivi e con cicli di vita brevi (prodotti del tipo usa e getta o con un uso limitato in un breve periodo di

tempo prima dello smaltimento). Le più importanti matrici biodegradabili sono le poliammidi, alcool polivinilico, acetato polivinilico, acido poliglicolico, e acido polilattico, che sono sintetici, e polisaccaridi, amido, chitina, cellulosa, proteine, collagene/gelatina, lignina, e così via, che sono invece di origine naturale. Il composito “*fully green*” può essere modellato in fogli, pannelli, grigliati, pallet, cornici, profilati, e molte altre forme. Questo nuovo tipo di materiale composito può inoltre essere utilizzato come sostituto per il legno, il metallo o la muratura per tramezzi, controsoffitti, facciate, barricate, recinzioni, ringhiere, pavimenti, coperture, rivestimenti, ecc.

Di recente le fibre naturali sono diventate un’opportunità per ricercatori, ingegneri e scienziati come rinforzo alternativo per i compositi FRP (*Fiber Reinforced Polymer*). Grazie al loro basso costo, buone proprietà meccaniche, elevata resistenza specifica, caratteristiche non abrasive, biodegradabilità, potrebbero essere utilizzate come un valido sostituto delle fibre convenzionali come il vetro, l’aramide e il carbonio (*Tabella 4*). Le proprietà di resistenza della fibra naturale per rinforzare i polimeri (sia termoplastici che termoindurenti) sono principalmente influenzate dall’adesione interfacciale tra la matrice e le fibre. Numerose modificazioni chimiche sono state realizzate allo scopo di migliorare l’adesione interfacciale tra le stesse e la matrice con conseguente miglioramento delle proprietà meccaniche dei compositi prodotti. In generale, la

Tabella 4: Confronto tra proprietà meccaniche e densità di fibre naturali, fibre sintetiche e metalli.

	Density (g/cc)	Tensile Modulus (GPa)	Tensile Strength (MPa)	Failure Strain (%)
Natural fibers:				
Flax	1.52	100	0.84	2.0
Hemp	1.52	70	0.92	1.7
Kenaf	1.52	53	0.93	1.6
Sisal	1.52	38	0.86	2.7
Wood	~1	10 –80	~1.5	1 – 3
Jute	1.52	60	0.86	2.0
Synthetic fibers:				
Glass	2.5	72	2.5	2.5
Carbon	1.9	380	2.0	1 – 2
Aramid	1.4	125	2.8	2 – 4
Metals				
Aluminum	2.8	73	0.47	10
Steel	7.8	200	0.40	30

resistenza a trazione delle fibre naturali in compositi polimerici rinforzati aumenta con il contenuto di fibre fino ad un valore ottimale massimo, dopodiché il valore diminuisce. Il modulo di Young del composito polimerico rinforzato con fibre naturali, come osservato sperimentalmente, aumenta con l’incremento della carica di fibra. Nel campo biomedico e biotecnologico, per esempio, le fibre naturali miscelate con polimeri biodegradabili e bio-assorbibili sono state utilizzate in ortopedia per unire e fissare le ossa ed alleviare il dolore dei

pazienti, rappresentando un punto di partenza innovativo nella cura di patologie e malattie e portando benefici diretti alla salute delle persone.

I compositi green possono trovare applicazioni in settori industriali assai diversi e tuttora non esplorati. D'altra parte, esistono alcune problematiche aperte, come una lavorabilità non ottimale e una ridotta duttilità. Per i processi di giunzione, l'uso di additivi o la modifica chimica del *filler* può aiutare a superare molte di queste limitazioni. Così è nata una nuova generazione di compositi green: quella dei micro-compositi. Un esempio di micro-composito green con fibre di rinforzo di basalto (BFR) con matrice bio-epossidica è stato proposto come un'alternativa ecologica ai compositi derivati dal petrolio tradizionali. Questo materiale micro-composito è stato poi combinato con il sughero come materiale di base per la fabbricazione di strutture sandwich. Questo esempio come altre tipologie di micro-compositi green sono stati successivamente sviluppati e utilizzati nel campo edile, nel settore automotive, nel tessile, ecc. [3]

Alcuni dei possibili campi di applicazione dei sistemi compositi green proposti e che verranno citati successivamente comprendono: trasporto (coperture di ruota di scorta e circuiti basati su compositi a matrice PLA rinforzati con fibre di kenaf), automotive e industria elettronica (PLA/composito Cordenka) e diversi manufatti (mobili, valigie, dischi abrasivi, caschi di sicurezza, che utilizzano una varietà di compositi PLA fibro-rinforzati con cellulosa naturale e artificiale) [3].

Compositi green basati su fibre naturali: Vetro, carbonio, kevlar, e fibre di boro sono utilizzati come materiali di rinforzo in plastiche rinforzate, che sono state ampiamente accettate come materiali per applicazioni strutturali. Tuttavia, questi materiali sono resistenti alla biodegradazione e possono creare problemi ambientali. Fibre naturali di piante come juta, bambù, fibra di cocco, sisal, e ananas sono note per avere elevata resistenza meccanica e quindi possono essere utilizzate per molte applicazioni importanti. Queste fibre hanno il particolare vantaggio rispetto alle fibre sintetiche di essere disponibili in abbondanza e sono ottenute da una risorsa rinnovabile e biodegradabile. Un aspetto negativo è l'igroscopicità delle fibre naturali, che potrebbe causare una scarsa adesione interfacciale, come accennato in precedenza, tra fibra e matrice. Diversi metodi di trattamento sono stati impiegati per migliorare l'interazione interfacciale tra fibra naturale composita e matrice. La superficie di matrici idrofobe può essere modificata mediante l'introduzione di gruppi polari trattando le stesse con agenti ossidanti quali acido acetico o acido cromico/acido solforico. In questo modo, l'interazione tra la superficie

della matrice (divenuta così polare) e le fibre (anch'esse polari) risulta migliorata e incrementata, e il composito non rischia lo scollamento del rinforzo dalla matrice, presentando così proprietà meccaniche superiori. L'industria automobilistica in Europa, per esempio, ha iniziato a utilizzare materiali compositi in fibra naturale in grandi quantità, sia per esterni sia per interni delle carrozzerie, a causa dei severi requisiti ambientali imposti dalle normative europee [3].

Il PLA: Come già introdotto e illustrato in precedenza, grazie alle sue buone caratteristiche, oltre che di biodegradabilità, anche di biocompatibilità, riciclabilità, e meccaniche in generale, questo materiale rappresenta la matrice più comunemente utilizzata per la ricerca sperimentale e per molti tipi di applicazione di materiali green. Nello sforzo di ricercare materiali innovativi che potessero sostituire i materiali convenzionali portando benefici dal punto di vista ambientale mantenendo comunque buone proprietà termiche e meccaniche, sono stati testati diversi tipi di rinforzi naturali che, addizionati ad una matrice di PLA, ne ampliassero il mercato e ne incrementassero le proprietà già buone del materiale di partenza. Inizialmente si è cercato solamente di incrementare le proprietà meccaniche del PLA, per rendere questo materiale più appetibile sul mercato, andando a competere così con materiali non "green": con l'aggiunta di fibre sintetiche di carbonio, di vetro o aramidiche, si è potuto constatare un aumento delle proprietà di rigidità, resistenza e una minor deformazione sotto sforzo del materiale così ottenuto, nonostante un aumento della fragilità dello stesso. Per specifiche applicazioni, come per il *3D printing*, è stato opportuno l'utilizzo di fibre corte, in modo da omogenizzare le proprietà meccaniche incrementate lungo tutte le direzioni: si è potuto osservare, infatti, come l'utilizzo di fibre corte dello stesso materiale (eventualmente pretrattate per migliorarne l'adesione alla matrice di PLA) incrementasse anch'esso il modulo elastico e la resistenza dei compositi così formati ma non solo in una direzione, bensì in tutte e tre le direzioni dello spazio.

Per poter beneficiare a pieno delle proprietà green di questo tipo di matrice, però, gli sforzi della ricerca col passare degli anni si sono spostati su rinforzi anch'essi biodegradabili, in modo da ottenere materiali totalmente riciclabili e a bassissimo impatto ambientale. In quest'ottica, rinforzanti come fibre di canapa, polveri cellulosiche e di lignina, fibre di kenaf, e altri materiali di questo tipo sono stati studiati e aggiunti alla stessa matrice di PLA. Il materiale composito risultante, come si è potuto verificare negli ultimi anni di ricerca, presenta caratteristiche meccaniche parzialmente migliorate rispetto al PLA non additivato, ma porta benefici incredibili soprattutto dal punto di vista ambientale, caratteristica di mercato sempre più richiesta poiché limitata da normative sempre più stringenti.

La facilità con cui un oggetto formato con questo tipo di materiale composito può essere riutilizzato e riciclato a fine vita è illustrata in *Figura 17*, nel quale un oggetto in fibra di bamboo, una volta gettato, mediante estrusione e pellettizzazione successiva può essere rilavorato per stampaggio ad iniezione e riutilizzato per applicazioni differenti, andando ad impattare sempre meno sull'ambiente nel quale viene utilizzato. I primi rinforzanti di questo tipo ad essere stati indagati sono di tipo fibroso: fibre naturali quali canapa, kenaf, banana, ananas, cellulosiche, ... si è potuto constatare che incrementassero sì le proprietà meccaniche del PLA così additivato, ma come tutti i compositi rinforzati con rinforzanti fibrosi, presentassero proprietà anisotrope importanti, che a volte possono comprometterne l'utilizzo per via della progettazione complessa che sta alla base del processo di formatura del materiale finito. Anche in questo caso, come nel caso dell'utilizzo di fibre sintetiche, passando da fibre lunghe continue a fibre corte disposte random nelle tre direzioni ha in parte potuto risolvere

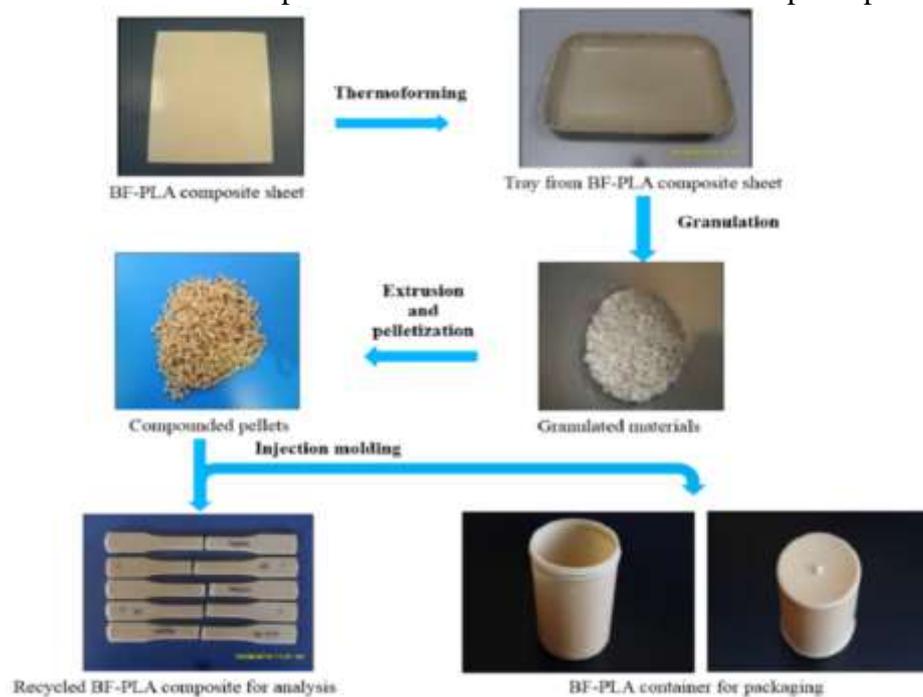


Figura 17: Riciclo materiale bio-composito a base PLA con fibre di bamboo a fine vita.

questo tipo di problema, anche se con risultati ancora purtroppo limitati per via della natura stessa del rinforzante. Negli anni, per ovviare anche a problematiche di questo tipo, si sono presi sempre più in considerazione rinforzanti particellari di origine naturale: polveri cellulosiche, di lignina, di semi di oliva tritati finemente o, come preso in considerazione in questo elaborato, farine di scarto derivanti dal settore agricolo, rappresentano una valida alternativa ai rinforzanti fibrosi, migliorando anch'essi le proprietà meccaniche del materiale finale e presentando caratteristiche isotrope che ne ampliano la capacità di applicazione e soprattutto ne omogenizzano le proprietà.

Punto chiave per quanto riguarda questo tipo di rinforzanti è rappresentato dalla superficie interfacciale degli stessi: essi, infatti, aumentando l'area interfacciale con la matrice migliorano l'efficacia del rinforzo, caratteristica modulabile andando ad agire sul diametro delle particelle che andranno poi a miscelarsi con la matrice termoplastica in esame. Altro parametro fondamentale nella composizione di questo tipo di materiali è la percentuale di rinforzante aggiunto alla matrice nella formazione del manufatto: come mostrato in *Figura 18*, infatti, all'aumentare dell'entità del rinforzo, in un composito a base PLA rinforzato con farine di ananas il modulo elastico del materiale finale aumenta, portando una minor deformazione rispetto allo stesso sforzo alla quale si sottopone l'oggetto [9].

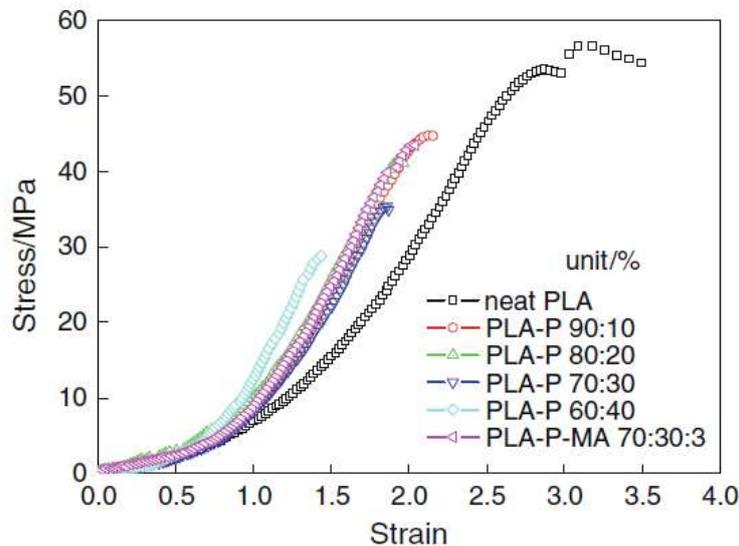


Figura 18: Grafico sforzo/deformazione di un materiale composito a base PLA rinforzato con farine di ananas valutato al variare della percentuale di rinforzante aggiunto.

Miglioramenti di questo tipo sono tipici del rinforzo particellare, in quanto fungendo da punti estranei di nucleazione, si è ipotizzato potesse anche migliorare le proprietà cristalline del materiale alla quale viene addizionato, proprietà anche questa presa in esame in questo elaborato.

Con gli anni, questo tipo di materiali compositi è destinato ad entrare prepotentemente nel mercato con ampi margini di crescita rispetto allo stato dell'arte attuale, migliorando anche la qualità della vita delle persone rispetto allo standard attuale e soprattutto migliorando la qualità dell'ambiente in cui vengono inseriti anche post-consumo degli stessi.

1.2. Additive Manufacturing:



Figura 19: Esempio di Additive Manufacturing.

Al giorno d'oggi per la produzione di manufatti esistono diverse tecnologie, che possono essere racchiuse in tre principali macrocategorie. La prima tra queste è la *Formative Manufacturing*, in cui l'oggetto che si vuole formare viene prodotto attraverso calore e pressione. In particolare, il materiale viene prima fuso, per poi essere estruso ed inserito all'interno di uno stampo sotto pressione (*injection moulding* o *die casting*), oppure fuso e versato dentro lo stampo (*casting*) oppure pressato o tirato per ottenere la forma desiderata (*stamping*, *vacuum forming* o *forging*). Questo tipo di approccio viene in genere utilizzato per la produzione di oggetti di grandi dimensioni, perché gli strumenti coinvolti nel processo sono complessi da produrre e molto costosi, il che rende redditizia tale categoria solo per volumi di produzione elevati.

Si ha, poi, la *Subtractive Manufacturing*, categoria di formatura nella quale l'oggetto desiderato viene ottenuto rimuovendo pezzi dello stesso materiale da un blocco unico sovradimensionato. In questa categoria rientrano tecniche quali per esempio la fresatura (*CNC Milling*) e operazioni a macchina quali 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, e anche a causa della forza lavoro impiegata per produrre materiali attraverso queste tecnologie, che necessitano di operatori dedicati e tempi di produzione non sempre ristretti soprattutto per quanto riguarda geometrie particolarmente complesse.

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*". L'*Additive Manufacturing*, nota appunto anche come stampa 3D e illustrata come esempio in *Figura 19*, è un processo in cui un modello

digitale dell'oggetto che si intende realizzare viene suddiviso dal software della stampante in strati bidimensionali e poi trasformato in una serie di istruzioni (input) nel linguaggio macchina per la stampante da eseguire dalla stessa durante la preparazione dell'oggetto, essenzialmente trasformando i dati in un oggetto fisico tridimensionale aggiungendo materiale uno strato alla volta. Sono riconducibili all'additive manufacturing (AM) alcune famiglie di processi quali ad esempio l'estrusione, il *jetting* (il materiale vaporizzato viene spruzzato selettivamente per creare dei *layer*) e la fotopolimerizzazione (che prevede la solidificazione selettiva di un polimero liquido ottenuta mediante fasci di luce incidenti su di un precursore dello stesso). Tali tecniche sono alla base della stampa 3D che è ampiamente utilizzata al giorno d'oggi per la prototipazione rapida, ma non solo.

Erroneamente si pensa che tale tecnologia sia stata sviluppata solo negli ultimi anni, mentre in realtà Hideo Kodama nel 1981 creò un prodotto attraverso l'utilizzo della luce UV, necessaria per indurire i monomeri precursori del polimero finale e ottenere di conseguenza oggetti solidi. Questo processo rappresentò il trampolino di lancio per la Stereolitografia (SLA), particolare tecnica di AM brevettata successivamente da Charles Hull nel 1986. Due anni dopo, Carl Deckard brevettò la sinterizzazione applicata a tecnologie di *Additive Manufacturing*, dando vita alla tecnica *Selective Laser Sintering* (SLS). Contemporaneamente, Scott Crump, co-fondatore della Stratasys Inc., acquisì un brevetto per un altro processo di *Rapid Prototyping*, la *Fused Deposition Modeling*, (FDM). Negli anni '80 quindi venne brevettata la Stampa 3D, che nel giro di pochissimo tempo per le sue particolari peculiarità di formatura ebbe subito grande impatto nella produzione di particolari e oggetti finiti.

Rispetto alle tradizionali tecnologie di produzione sottrattiva (*Subtractive Manufacturing*) o formativa (*Formative Manufacturing*), la stampa 3D è un modo fondamentalmente diverso di produrre parti e oggetti tridimensionali: grazie allo *slicing* dell'oggetto nell'atto della formatura dello stesso, si possono regolare input controllando la sua produzione strato dopo strato, rendendo possibile anche, a seconda delle esigenze, personalizzazioni dei manufatti, caratteristica sul mercato molto apprezzata soprattutto in settori quali quello sportivo e dell'*automotive*, potendo personalizzare oltre alla forma del manufatto anche caratteristiche come la conduzione o la resistenza al calore ottimizzata, l'elevata resistenza o rigidità e persino la biocompatibilità. La stampa 3D consente una facile fabbricazione di forme complesse, molte delle quali non possono essere prodotte da nessun altro metodo di produzione. I materiali possono inoltre essere riempiti con metallo, ceramica, particelle di legno o grafene, o rinforzati con fibre di carbonio, e in caso si vogliano ottenere (come descritto in questo elaborato)

materiali compositi totalmente biodegradabili si possono aggiungere rinforzanti bio per ottenere stampati di geometrie e caratteristiche complesse 100% biodegradabili e biocompatibili. Il risultato è una parte con proprietà univoche adatte ad applicazioni specifiche, un nuovo modo di concepire la produzione che sta letteralmente travolgendo tutti i settori professionali ed industriali. Una nuova rivoluzione industriale che si ipotizza avrà presto ricadute significative sull'economia mondiale e sulla vita di tutti i giorni di milioni di persone.

Come già anticipato in questa sezione, vi sono diverse tecniche di stampa 3D, che si differenziano per l'approccio con cui realizzano il materiale finale, nonché dal materiale che esse stesse devono lavorare, ma tutte seguono essenzialmente gli stessi 5 step fondamentali per l'ottenimento del prodotto (*Figura 20*). Il primo step si basa sulla produzione del file di stampa,

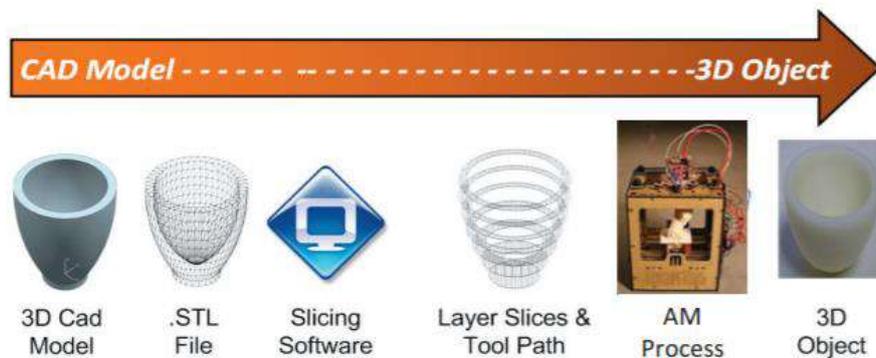


Figura 20: Step nella formazione di un oggetto per stampa 3D.

che consiste nella creazione di un modello digitale in 3 dimensioni dell'oggetto che si desidera stampare, normalmente nel formato CAD (*Computer Aided Drafting*). Questo modello permette, inoltre, di eseguire simulazioni su diversi parametri, quali ad esempio forza, temperatura e resistenza, prima della creazione fisica del prodotto, così da poterli ottimizzare e quindi favorire la velocità e l'economicità della progettazione stessa dell'oggetto. Successivamente (secondo step) 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 può essere Simply3D, che ha il compito di suddividere l'oggetto 3D in più strati bidimensionali e converte il file STL nel linguaggio G-code, che rappresenta il linguaggio di programmazione utilizzato all'interno della stampante 3D. Il programma di *slicing*, inoltre, contiene la configurazione della stampante, come per esempio 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,...

Successivamente si passa al vero e proprio stampaggio (terzo step), tramite la stampante 3D, dell'oggetto desiderato, che una volta ottenuto deve essere rimosso (quarto step). Quest'ultimo passaggio per alcune tecniche di 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 presa in considerazione, può essere richiesto un post-processing, anch'esso diverso in funzione del tipo di stampa attuata: 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, oppure, in altri casi, l'oggetto stampato può essere utilizzato direttamente tal quale.

Tra le più comuni e diffuse tecnologie utilizzate per la lavorazione dei materiali polimerici e la formatura di oggetti complessi in generale si ha la *Fused Filament Fabrication* (FFF), chiamata anche *Fused Deposition Modeling* (FDM), che si basa sull'estrusione del materiale di interesse, riscaldato al di sopra della sua temperatura di rammollimento, e raffreddato non appena fuoriuscito dall'ugello della testa di estrusione, che attraverso la deposizione di strati successivi su un supporto anch'esso riscaldato andrà a formare l'oggetto desiderato, argomento sviscerato più nel dettaglio nel prossimo paragrafo.

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 sfrutta l'irraggiamento di un laser UV per foto-reticolare in maniera locale una resina polimerica liquida contenuta in una vasca: il laser UV stesso disegna una sezione trasversale dell'oggetto, formando ogni *layer* [10]. 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, e solidificarsi sopra. Tale processo viene ripetuto fino a quando l'oggetto 3D non prende forma. La DPL, invece, risulta identica alla SLA, la differenza sostanziale 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* [11]. La conseguenza di ciò è che la DPL risulta una tecnica più veloce della SLA, a parità di input inseriti nella stampante durante la produzione dell'oggetto.

Altra tecnica comune di stampa 3D è la *Selective Laser Sintering* (SLS), che sfrutta, a differenza delle precedenti, 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, che permette di conseguenza di ottenere parti omogenee. L'isotropia, però, risulta limitata all' utilizzo di un solo materiale, perché quando si lavora con particelle composite, si ottengono comunque materiali anisotropi, se le geometrie dei rinforzanti adottati sono come visto in precedenza geometrie fibrose e non particellari.

Il *Drop On Demand* (DOD) è un'altra tipologia di *Additive Manufacturing*, che si basa sul *Material Jetting*: in questa tecnica viene depositato uno strato di precursore fotopolimerizzabile che viene successivamente reticolato da luce UV per dare origine al manufatto desiderato. Anche in questo caso si sfrutta il funzionamento *layer-by-layer*, e il processo si ripete, appunto, strato dopo strato fino alla completa costruzione dell'oggetto. Differentemente dalla SLS, in questo caso è necessaria la presenza di un supporto, che viene poi rimosso in processi di post- lavorazione. Per questo 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 essere una delle tecniche più accurate di 3D printing, grazie all'elevata precisione e risoluzione che raggiunge livelli dell'ordine di 10-30 μm [12]. La precisione è legata alla presenza di un *fly-cutter* che, sfiorando lo strato appena formato, garantisce una superficie perfettamente piana.

I polimeri vengono lavorati nei processi di *Additive Manufacturing* sottoforma di filamenti o di precursori fluidi per l'ottenimento dei manufatti desiderati, in funzione della tecnologia scelta per la loro lavorazione: per la FDM si utilizzano filamenti, mentre per la SLA/DPL e per SLS e *Material Jetting* vengono impiegati precursori fluidi da indurire per ottenere resine solide costituenti il materiale finale. La scelta tra tutte queste tecnologie è basata essenzialmente sul tipo di materiale che deve essere lavorato (ad esempio materiali polimerici o metallici andranno lavorati con tecnologie differenti), sulla precisione dimensionale e su requisiti di post-lavorazione intrinseci dei processi stessi presi in esame.

1.2.1. Fused Deposition Modeling (FDM):



Figura 21: Illustrazione processo di Modellazione per Deposizione Fusa.

La Modellazione a deposizione fusa (o *Fused Deposition Modeling*), in breve FDM, è una tecnologia di produzione additiva usata comunemente per applicazioni di modellazione, prototipazione e produzione a partire da un file CAD. La tecnologia fu sviluppata e brevettata da S. Scott Crump alla fine degli anni '80 (XX secolo) e fu commercializzata negli anni '90 dalla Stratasys, di cui possiede il marchio commerciale FDM. Il brevetto, scaduto nel 2009, permise la nascita del progetto RepRap che utilizza questa tecnologia e la diffusione in larga scala della tecnologia. Questa è una delle tecnologie di stampa 3D riconosciute dalla normativa ASTM e ISO: ISO / ASTM52900 - 15 sotto la categoria "*Material extrusion*" [13].

Il processo di modellazione in esame e utilizzato in questo studio per analizzare le proprietà del PLA additivato con farine di scarto derivanti dal settore agricolo, si basa sull'estrusione di filamenti di plastica di materie prime riscaldate attraverso la punta di un ugello per depositare strati su una piattaforma, che costituisce il supporto sul quale l'oggetto verrà formato, per costruire parti strato per strato direttamente da un modello digitale della parte stessa (come si può osservare dall'immagine di *Figura 21*). La semplicità, l'affidabilità e l'accessibilità del processo FDM hanno reso la tecnologia di produzione additiva in questione ampiamente riconosciuta e adottata dall'industria, dal mondo accademico e dai consumatori. Il processo FDM è stato ampiamente utilizzato anche dai settori di ricerca e sviluppo per migliorare il processo, sviluppare nuovi materiali e applicare i sistemi FDM in una vasta gamma di applicazioni ingegneristiche.

La FDM (o anche FFF come visto precedentemente) è una delle tecnologie più comuni di *Additive Manufacturing*. Attualmente rappresenta una delle soluzioni più economiche e attuabile anche a livello domestico, il che ne giustifica l'ampia diffusione ed espansione negli ultimi anni. In questo processo, un filamento di materiale polimerico viene ammorbidito e fuso

con l'ausilio di calore ed estruso, cioè spinto e forzato a passare attraverso un ugello di diametro ridotto, per essere poi depositato *layer-by-layer* sulla piattaforma o sul letto di costruzione [14]. Il filamento possiede un diametro standard di 1,75 mm o 2,85 mm (a seconda delle esigenze di lavoro) ed è fornito in bobine dalle aziende produttrici generalmente. La macchina FDM più comune è costituita da una struttura cartesiana standard (caratterizzata quindi da un piano X/Y) e una testa di estrusione dal quale uscirà il filamento di materiale fuso. Il filamento viene srotolato dalla bobina attraverso un motore e da una serie di ingranaggi e viti che esercitano pressione sul filamento in modo da spingerlo attraverso un tubo guida costituito da PTFE all'interno della camera riscaldata, dove avviene la fusione vera e propria 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 utilizzato. 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 da evitare cedimenti anticipati dei materiali finiti, e devono essere caratterizzati da una composizione e una morfologia appropriata in maniera da fornire una parte il più possibile priva di stress e caratterizzata da bassa distorsione una volta che il materiale ha raggiunto la temperatura ambiente. Un materiale, inoltre, per essere sfruttato attraverso questa tecnologia deve presentare un modulo di flessione e una resistenza adeguate a trovarsi sotto forma di filamento, arrotolato e usato come "pistone" per spingere il materiale verso la testa di estrusione. Il materiale, inoltre, allo stato fuso deve possedere una viscosità che rientri entro certi limiti, per produrre estrusi di larghezza ben definita su un'ampia gamma di geometrie e di velocità di deposizione [15]. Con una viscosità troppo elevata, infatti, si otterrebbe una scarsa adesione tra i diversi strati, in quanto il materiale estruso non riuscirebbe ad adagiarsi in maniera adeguata sulla superficie del *layer* sottostante; viscosità troppo basse, invece, non sarebbero in grado di garantire un estruso con larghezza stabile, in quanto il fuso avrebbe un comportamento più simile ad un liquido. In funzione di ciò, i materiali sfruttati in questa tecnologia sono termoplastici. Tra i più comuni, si ha l'ABS, utilizzato per diverse applicazioni: aderisce bene, permettendo velocità di stampa elevate, nonostante tenda a deformarsi durante la sua deposizione sulla piattaforma, in particolare quando si stampano manufatti di grandi dimensioni. Tale problema viene risolto con l'ausilio di un letto riscaldato. Molto utilizzato per questa tecnologia di produzione è anche l'acido polilattico (PLA), polimero biodegradabile precedentemente menzionato, derivante da risorse rinnovabili. Esso permette velocità di stampa elevate e, a differenza dell'ABS, risulta dimensionalmente più 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 circostante può provocare la formazione di bolle di vapore, danneggiando la stampa; oltre a ciò, essendo un poliestere, il PLA risulta soggetto ad idrolisi: questo processo provoca la rottura casuale delle catene macromolecolari, causando così una diminuzione del peso molecolare del polimero e di conseguenza un crollo delle proprietà meccaniche del materiale finale. Per tale ragione non è il materiale ideale per un uso esterno a lungo termine o in ambienti ad alta temperatura e umidità [11]. Questi materiali si possono trovare in diversi colori e presentano costi relativamente bassi. Per la stampa 3D vengono inoltre utilizzati materiali come gli elastomeri termoplastici, che 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 di questi è il TPU, elastomero termoplastico a base poliuretanic, caratterizzato da catene lineari flessibili diidrossiterminate, che fungono da segmento *soft*, connesse da tratti poliuretanic, che delineano la fase *hard*.

Esistono, poi, alternative come i polimeri ad alte prestazioni, ad esempio il PEI e il PEEK, caratterizzati da costi più elevati, che derivano da migliori proprietà meccaniche e termiche. Vengono definiti infatti "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 ancor più elevate rispetto ai polimeri visti precedentemente. Questo aspetto va ad influire sull'economicità del processo e fa risultare più difficoltosa la stampa stessa. 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, causando la contrazione del materiale nelle zone sottoraffreddate, di entità maggiore tanto più è elevato il coefficiente di espansione termica (CTE), che si riflette in stress interni del materiale stesso; quando questi stress sono troppo elevati si ha la distorsione strutturale dello stampato, un

fenomeno appunto chiamato *warping*. Lo stress interno è prodotto principalmente durante il raffreddamento dalla temperatura di transizione vetrosa (T_g) alla temperatura della camera (T_c). Il raffreddamento dell'estruso risulta un processo veloce: il problema è legato proprio 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 della camera (T_c), anche se l'aggiunta appena estrusa mantiene la temperatura dell'ugello, senza perdite di calore [16]. Tutto ciò determina un accumulo di sollecitazioni interne, che causano una deformazione nella zona inter-strato lungo la direzione verticale del piano di deposizione (*warping*).



Figura 22: Illustrazione fenomeno del “warping”.

Il riscaldamento del letto e una buona adesione al piatto svolgono un ruolo cruciale limitando le possibili deformazioni o distorsioni del materiale: si è osservato che aumentando la temperatura del piano di deposizione, il fenomeno del *warping* (illustrato in Figura 22) diminuisce. Quando la T_c raggiunge la temperatura di transizione vetrosa (T_g), infatti, la deformazione è pari a zero; tuttavia, aumentando la temperatura della camera, aumenta 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 solido [16]. 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* [17]. Oltre a ciò, è necessario considerare anche il numero di *layer* depositati: tanto più alto è il pezzo da stampare, tanto più grande sarà la deformazione [18]. Un altro stratagemma per sopperire al problema del *warping* è quello di progettare una base dello stampato più ampia aggiungendo i cosiddetti “*skirt*”, in modo da imprimere più adesione al piano su cui si poggerà lo stampato. In seguito, il materiale in eccesso nella base può essere facilmente rimosso attraverso lavorazioni post-stampaggio.

Un altro fattore fondamentale da considerare durante la stampa è la presenza o assenza 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. I vari strati che vanno a formare la sporgenza non possono essere depositati in aria, quindi di conseguenza viene costruito un ponteggio di supporto, su cui verrà depositato il materiale estruso. Questo permette di stampare oggetti con diverse geometrie, anche se allo stesso tempo va a danneggiare parzialmente la superficie con la quale entra a contatto, in quanto quest'ultima risulterà più ruvida, andando così di conseguenza ad abbassare la qualità di stampa. Per questo motivo è bene ridurre al minimo la quantità di strutture di supporto, in modo da non farlo aderire troppo allo stampato, ed effettuare processi di post-lavorazione se si desidera una superficie liscia. In genere, il supporto viene creato direttamente dal programma *slicer*, in funzione dell'orientazione della stampa.

Un altro fattore rilevante è l'adesione dei vari strati di materiale estruso depositati. Quando il materiale viene estruso, infatti, deve legarsi con gli altri strati prima di solidificare, in modo da 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 ottimale dei vari *layer* e causano la formazione di strati con sezione non perfettamente circolare, bensì ovale. 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 manufatto, in quanto se sottoposto ad uno sforzo, nell'interfaccia tra uno strato e l'altro dell'oggetto si possono formare delle microfratture.

Spesso all'interno della macchina sono presenti due teste di estrusione, in modo da permettere l'utilizzo di due materiali diversi, uno usato in genere per costruire l'oggetto desiderato e l'altro per andare a costruire la struttura del supporto. Per facilitare la rimozione di quest'ultimo è opportuno utilizzare per la sua formazione materiali solubili in acqua o in altri solventi, così da essere eliminate facilmente una volta finita la stampa. I filamenti utilizzati per questo scopo

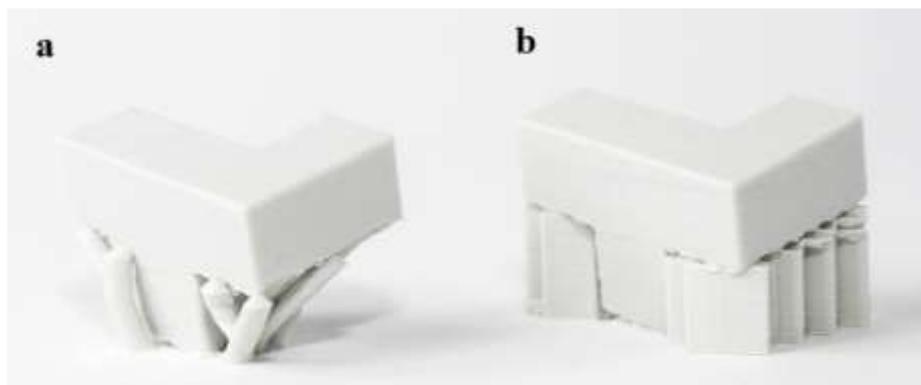


Figura 23: Supporti *Accordation* e *Tree-like* utilizzati in stampanti aventi un solo estrusore.

sono, per 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 questi materiali è necessario 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). 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 inevitabile del tempo di stampa. Anche per questo motivo è opportuno quando possibile 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 [19]. Dove invece è presente un solo estrusore, in genere vengono utilizzati due diversi stili di supporto: l'*accordion* e il *tree-like*, illustrati anche in *Figura 23a* e *23b*. Il primo è quello più comune, adatto alla maggior parte delle stampe grazie alla sua semplice geometria. Esso, però, richiede più materiale rispetto al secondo tipo di supporto, 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, in quanto offre meno stabilità.

Durante la stampa è necessario considerare anche l'*infill*, ovvero il riempimento del manufatto, e la sua geometria. La percentuale di *infill* teoricamente può essere variata da 0% a 100%, in funzione dell'applicazione del pezzo, in quanto cambiando il riempimento varia la densità del materiale finale e, di conseguenza, anche le sue proprietà meccaniche [20]. 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: 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 i più comuni sono quello lineare, quello rettilineo ed a nido d'ape, detto *honeycomb*: la geometria lineare genera un modello con connessioni lineari tra le pareti del manufatto; il disegno rettilineo crea una maglia rettangolare, mentre il modello a nido d'ape produce celle esagonali simili ad un nido d'ape [21]. 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.

Tabella 5: Applicazioni della Stampa 3D.

SECTOR	PRESENT APPLICATIONS	FUTURE APPLICATIONS
INDUSTRY	Product components, spare parts, reproduction of parts	Complete and complex products, washing machines, mobile phones, guns, drones
HEALTH	Dental bridges and crowns, prostheses	Living tissues and organs, bionic ears, eyes
FASHION	Jewelry, special designed clothes	Clothes, shoes, accessories - personalized for your posture and taste
FOOD	Nice looking deserts, appetizers	Producing food (hamburgers, potatoes) personalized to your diet, calories and taste.
BUILDING	No applications yet	Building parts and complete buildings with a high degree of freedom of design and future changes
AT HOME	Special designed gadgets, simple products	Order products and print at home, repair products, design and produce personalized products
OTHERS	Building in space	Chemistry: building molecules Pharmacy: building personalized medicine

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, favorendone l'impiego dal punto di vista industriale e laboratoriale, motivi per il quale questa tecnologia rappresenta il futuro nella produzione di manufatti tridimensionali. Come si può osservare anche dalla *Tabella 5* [22], che illustra le diverse applicazioni della stampa 3D, essa è già entrata prepotentemente a far parte della vita quotidiana delle persone, producendo una vasta gamma di manufatti di uso quotidiano e non.

1.2.2. Stampa 3D del PLA:

Grazie alle buone proprietà osservate durante la lavorazione e l'uso di questo materiale (proprietà esposte in precedenza all'interno di questo elaborato) il PLA è uno dei materiali maggiormente utilizzati per quanto riguarda la tecnologia FDM presa in considerazione. Anche per quanto riguarda la qualità e le proprietà dei manufatti in PLA stampati con questa tecnologia, si è potuto evincere come questi possiedano caratteristiche meccaniche migliori rispetto a prodotti di altri materiali stampati utilizzando la stessa tecnologia. Alcuni studi hanno recentemente riportato la resistenza alla trazione di diversi provini formati mediante la tecnica di stampa 3D, come riassunto in *Tabella 6*. Questi studi hanno evidenziato che il PLA ha una migliore risposta meccanica rispetto agli altri polimeri termoplastici studiati, e che la resistenza alla trazione nel piano di questi materiali è anisotropa, con la resistenza lungo la direzione di estrusione del materiale stampato (0°) superiore a quella in senso trasversale (90°) [24].

Tabella 6: Resistenza a trazione di diversi materiali formati mediante stampa 3D a confronto nella direzione dello sforzo e in direzione trasversale.

Raster Angle	ABS	Polypropylene	Polycarbonate	PLA	PEI
90°	26	32	19	54	40
0°	34	36	59.7	58	59

La caratteristica dell'anisotropia, già citata in precedenza per materiali rinforzati, riguarda anche materiali stampati senza l'aggiunta di rinforzanti per stampa 3D, in quanto il polimero nel processo di formatura viene stampato seguendo direzioni ben precise, modulabili, ma solo strato per strato, non all'interno di uno strato stesso. Questo porta ad avere un materiale finito che risentirà della direzione in cui si è svolta la propria stampa, e comporterà accorgimenti dal punto di vista sia della progettazione che dal punto di vista applicativo del manufatto stesso. È stato inoltre misurata la risposta meccanica ortotropa del PLA stampato in 3D prodotto utilizzando il metodo di deposizione per fusione (FDM), testando PLA stampato in 3D lungo diverse direzioni. Lo studio evidenzia le caratteristiche principali della risposta meccanica delle plastiche stampate in 3D, dimostrando che questi sono anisotropi e asimmetrici, con comportamento alla frattura dipendente dalla direzione lungo la quale è avvenuta la stampa [24].

Un altro parametro relativo alla stampa che influisce sulle proprietà meccaniche del manufatto finale è la sua porosità, parametro modulabile attraverso la regolazione del flusso di materiale estruso dall'ugello durante la stampa. La porosità del materiale stampato in 3D può essere ridotta al minimo (portando ad un miglioramento della risposta meccanica) ottimizzando la temperatura e la velocità di estrusione, nonché la velocità della testina di stampa [24]. Tra gli elementi di stampa modulabili propri di questa tecnologia è presente lo spessore di ogni

Tabella 7: Variazione delle proprietà di uno stampato di PLA valutato mediante variazione dello spessore dei diversi layer stampati.

No. of test	Layer thickness (mm)	Building Time (min)	Impact strength(KJ/m)
1	0.1	25	16.7
2	0.15	18	15.8
3	0.2	14	15.2
4	0.25	11	14.5
5	0.3	9	13.9

layer che la stampante depositerà sul supporto: in base allo spessore di ogni *layer*, infatti, si è potuto constatare come variassero alcune caratteristiche del manufatto finale. In particolare, come evidenziato in *Tabella 7*, sono stati osservati i benefici di diversi spessori nell'atto della stampa e per quanto riguardava le proprietà meccaniche del manufatto finito. La colonna 4 mostra i risultati di test di impatto e il calcolo della resistenza all'urto valutati rispetto a diversi spessori degli strati stampati (*layer* da 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3 mm). Dai valori calcolati, si è potuto osservare che variando lo spessore dello strato può variare la resistenza all'urto del manufatto, portando ad avere differenze anche elevate di questa caratteristica. Durante i test ad impatto, i campioni sono sottoposti ad una certa pressione per allinearsi in direzione assiale. I cinque esperimenti di forza d'impatto sono mostrati in *Tabella 7*, in cui si può osservare come il minimo della forza di impatto per il PLA sia 13,9 (kg/m) per uno spessore di 0,3 mm per ogni *layer* depositato, mentre il massimo la forza d'impatto del è 16,7 (kg/m), raggiunto per uno spessore di ogni *layer* di 0,1 mm. I risultati del test, quindi, sottolineano come la forza di impatto di campioni di PLA stampati in 3D aumenti con la diminuzione dello spessore dello strato, producendo quindi una resistenza maggiore [27].

Per la tecnica FDM, il tempo di stampa è un altro parametro fondamentale se si considera l'economia del processo, in quanto minore è il tempo impiegato dalla stampante nella produzione di un manufatto, maggiore è la capacità produttiva che è possibile raggiungere. Si può constatare da *Figura 24* come il tempo di stampa sia influenzato anch'esso dallo spessore dei *layer* depositati sul supporti: in particolare, si può osservare come il tempo di stampa sia diminuito all'aumentare dello spessore di ogni strato. Questo grafico mostra l'efficacia dell'ispessimento del *layer* come uno dei parametri che influenzano il processo di FDM. In ambito industriale, quindi, bisognerà trovare un compromesso, in base al caso che si tratterà di

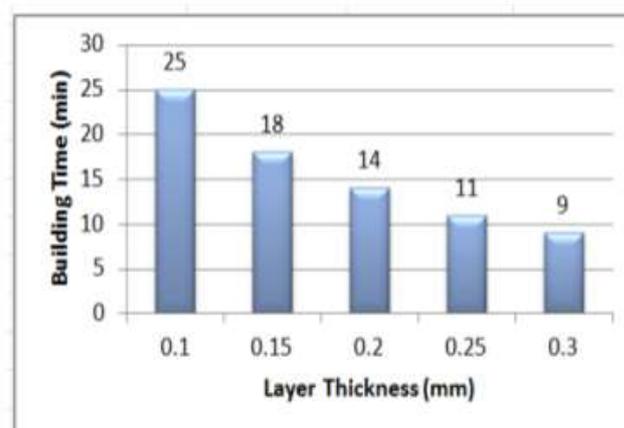


Figura 24: Tempo di produzione vs Spessore di ogni layer per un materiale formato mediante stampa 3D.

affrontare, tra proprietà meccaniche e tempo di stampa del manufatto stampato mediante stampa 3D, in maniera da adattare alle esigenze di ogni settore lo spessore ottimale dei *layer* depositati durante la stampa [27].

Confronto con Injection Moulding:

Rispetto al polimero omogeneo formato mediante tecniche di *injection moulding*, per esempio, aumenta la cristallinità del materiale finale formato mediante stampa 3D, viene ridotta la sua duttilità e aumenta inoltre la tenacità e la sensibilità alla velocità di deformazione imposta. La risposta elastica del materiale stampato in 3D è però trasversalmente, seppur lievemente, anisotropa; sia la rigidità assiale che quella trasversale sono simili a quella di PLA stampato a iniezione, il che indica che la stampa 3D sostanzialmente non influisce sull'elasticità del materiale. La risposta anelastica del materiale stampato 3D è duttile e ortotropica; in tensione il materiale è relativamente fragile se testato nella direzione fuori dal piano. Il materiale mostra un'asimmetria di tensione/compressione pronunciata, con la sollecitazione in compressione che supera ampiamente la sollecitazione in trazione in ciascuna direzione. Questo è il risultato della perdita di coesione sin dalle prime fasi della risposta a trazione. La risposta alla frattura del materiale è migliore quando questa viene testata in direzione assiale piuttosto che nella direzione trasversale. Il PLA stampato in 3D è più resistente del PLA stampato a iniezione, e ciò è dovuto al *layer* e alla natura filamentosa del materiale stampato in 3D, nonché alla complessità che questo processo induce nei meccanismi microscopici di frattura [24].

I campioni stampati in 3D, inoltre, hanno mostrato un assorbimento d'acqua più rapido rispetto ai campioni stampati mediante tecniche ad iniezione; anche l'ammontare dell'aumento di peso dovuto all'assorbimento di acqua è risultato maggiore per i campioni stampati in 3D. Pertanto, si è potuto osservare come diversi processi di fabbricazione abbiano fortemente influenzato l'assorbimento di acqua da parte dello stesso materiale. Questi risultati potrebbero essere dovuti alla struttura maggiormente porosa dei campioni di PLA prodotti mediante stampa 3D. Le differenze fondamentali tra i processi di stampaggio a iniezione e di stampa 3D, come le alte pressioni e la velocità di deformazione del fuso durante l'iniezione, oltre al grado di raffreddamento molto alto e veloce, ha portato a una struttura compatta dei campioni stampati a iniezione. Questo, però, non era il caso dei campioni stampati in 3D che hanno mostrato invece l'aspetto di strutture porose. Uno dei motivi principali era che i campioni stampati in 3D sono stati prodotti senza pressione esterna rispetto a campioni stampati a iniezione. In generale, oltre quindi alla natura idrofila propria del PLA, i processi di lavorazione che portano

all'ottenimento del manufatto di interesse influenzano la capacità del materiale di assorbire acqua dall'ambiente circostante, caratteristica che per quanto riguarda la stampa 3D comporta l'ottenimento di materiali aventi una vita d'uso più limitata, soprattutto in ambienti umidi e ricchi di acqua, nonostante si stiano comunque considerando differenze non così nette tra i due diversi processi di lavorazione.

Nella valutazione del processo da impiegare per l'ottenimento del prodotto d'interesse, sono quindi numerosi i parametri da dover tenere in considerazione. Nonostante la modulabilità di molti input in molti processi di formatura, rimangono comunque dei limiti intrinseci ad ogni processo, che andranno ad influenzare inevitabilmente le proprietà e le caratteristiche del prodotto ottenuto. Anche se con degli svantaggi dovuti al suo recente sviluppo, la stampa 3D rappresenta quindi un'ottima alternativa ad altri processi di formatura come l'*injection moulding*, e può arrivare gradualmente a sostituire tale tecnica in alcuni settori produttivi.

1.2.3. Stampa 3D di materiali caricati:

Uno degli obiettivi che ha animato la ricerca negli ultimi anni, come accennato in precedenza, è stato quello di incrementare le già buone proprietà del PLA, in modo da ampliarne i campi di utilizzo. A questo scopo, al PLA sono stati addizionati diversi rinforzanti di natura differente, nell'ottica di raggiungere proprietà sempre più performanti ed omogenee e poterne ampliare la fabbricazione anche mediante tecniche quali quella oggetto di studio in questo elaborato: la stampa 3D. La stampa 3D di compositi CFR PLA (*Carbon Fiber Reinforced PLA*) è stata proposta e studiata di recente ed ha già portato diversi risultati positivi. La rapida fabbricazione di componenti compositi è stata realizzata utilizzando fibre di carbonio continue come rinforzo

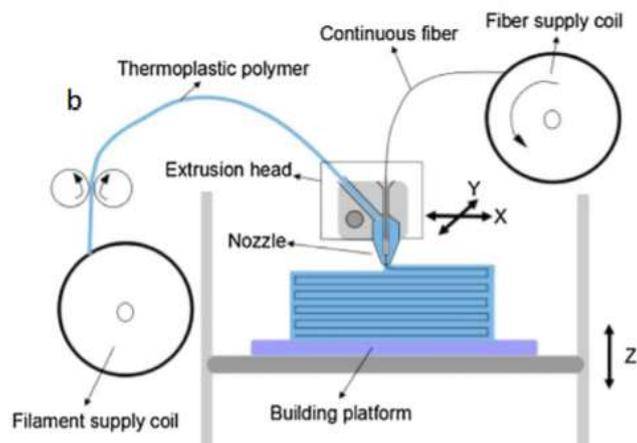


Figura 25: Produzione di stampati 3D in composito PLA con fibre di carbonio lunghe continue.

e plastica (in questo caso PLA) come matrice, e la produzione mediante stampa 3D di manufatti così composti è illustrata inoltre in *Figura 25* [23].

La temperatura e la pressione sono parametri critici fondamentali propri del processo di formatura, che determinano le proprietà meccaniche dei compositi così prodotti. Interfaccia e contenuto di fibra di carbonio sono inoltre specifiche tecniche chiave per la realizzazione e l'impiego di tali compositi. È stato osservato e studiato come un'impregnazione ottimale della matrice plastica nel fascio di fibre possa essere ottenuta quando la temperatura della fase liquida impregnante è compresa tra 200 e 230 C. La forza dell'adesione tra matrice e fibre continue di carbonio, nonché il legame tra le diverse passate e gli strati depositati, possono essere garantiti con uno spessore dello strato da 0,4 mm a 0,6 mm [23]. È stato anche dimostrato che il rinforzo impiegato ha permesso di ottenere alta resistenza riducendo la densità di riempimento delle parti stampate, risparmiando così peso. PLA modellato e rinforzato con fibre di carbonio è stato valutato sperimentalmente in diversi studi. Frazioni in peso di 1, 3, 5, 10, 15 e 27% di fibre contenuto sono stati esaminati. Utilizzando fibre di lunghezza inferiore a 4 μ m, è stato riportato che il modulo di trazione dei compositi è aumentato con le fibre frazione in peso: in particolare, con il 15% di fibre, il modulo di trazione ottenuto per il composito PLA era più del doppio del termoplastico puro [25]. Con i parametri di processo ottimizzati, mediante la tecnologia di stampa 3D si possono ottenere compositi CFR PLA con un contenuto di fibre del 27% aventi la massima resistenza alla flessione (335 Mpa) e modulo di flessione di 30 GPa, che rappresentano caratteristiche meccaniche avanzate per quanto riguarda materiali stampati in PLA rinforzato [23]. Nell'ottica di un miglioramento dei processi di riutilizzo, nonché di un sempre maggiore riciclo di ogni materiale prodotto, gli studi riguardanti il PLA rinforzato con fibre di carbonio sta prendendo sempre più in considerazione lo sviluppo di compositi formati con fibre riciclate, in modo da ottenere compositi aventi buone proprietà utilizzando materiali che non andranno ad impattare sull'ambiente circostante. I compositi PLA così progettati e così ottenuti hanno garantito future potenziali applicazioni di strutture leggere nel campo dell'aviazione e aerospaziale, e rappresentano già una certezza di mercato in ambito internazionale [23].

Per poter poi sfruttare a pieno la sua biodegradabilità, il PLA è stato addizionati a rinforzanti bio o di origine naturale, per poter ottenere manufatti compositi al 100% biodegradabili e il meno possibile impattanti dal punto di vista ambientale. Vista la maggior disponibilità di rinforzanti naturali di natura fibrosa, il primo tentativo è stato quello di inserire all'interno di una matrice di PLA un rinforzante fibroso di origine naturale (kenaf, canapa, bamboo, ecc.)

osservando come queste ne modificassero le proprietà senza però intaccare la biodegradabilità della matrice.

Il PLA stampato in 3D rinforzato con l'aggiunta di fibre naturali lunghe mediante strati “*pre-preggs*” sono state sottoposte a prove di trazione e flessione e testate per osservarne le proprietà. Le fibre di rinforzo precomprese addizionate hanno aumentato la rigidità del materiale nei casi di carico rispetto al PLA senza l'aggiunta di fibre. Come visto in precedenza, il PLA rinforzato con fibre di carbonio continue veniva prodotto mediante stampa 3D e testato per caratterizzarne le proprietà meccaniche e termodinamiche. Sono state eseguite prove meccaniche di trazione e flessione, indicando che il composito modificato aveva prestazioni migliori rispetto alla flessione e alla resistenza a trazione. Questa tendenza si può riscontrare anche per quanto riguarda rinforzanti fibrosi naturali, ottenendo migliorati risultati per resistenza alla trazione, flessione e impatto soprattutto quando si lavora con speciali fibre precedentemente trattate, che consentono una migliore adesione con la matrice di PLA [25].

Nell'ottica di ottenere risultati positivi dal punto di vista delle proprietà meccaniche dei compositi studiati, si sono poi testati diversi tipi di rinforzanti non solo di tipo fibroso, ma anche particellare, in maniera tale inoltre da omogeneizzarne le proprietà: esempio di questi tentativi è l'aggiunta alla matrice di PLA un rinforzante fibroso/particellare costituito da fibre/farine derivanti dal legno, materiale studiato per una potenziale applicazione mediante stampaggio in 3D di manufatti e prodotti finiti. Le fibre/farine di legno sono una delle materie prime più popolari per la produzione di fibre vegetali o compositi particellari. Il PLA, un polimero sintetico compostabile prodotto utilizzando una materia prima monomerica derivata da amido di mais, rappresenta un buon sostituto per la plastica derivante dal petrolio. L'integrazione ad esso di materiali derivanti dal legno da applicare poi nel campo dell'AM è di particolare interesse soprattutto per i suoi impatti positivi sull'ambiente e per le sue migliori proprietà. Sono stati quindi prodotti e studiati filamenti compositi di WF/PLA e sono state valutate le sue proprietà. I campioni 3D relativi a questo materiale sono stati stampati utilizzando il processo di stampa FDM. Si è potuto osservare fin dal principio come il filamento composito WF/PLA sia adatto per essere stampato con il processo FDM. L'aggiunta poi di WF si è potuto constatare abbia modificato la microstruttura della superficie di frattura del PLA e le interfacce tra il WF e il PLA sono state osservate mediante microscopia elettronica. Si è potuto osservare, inoltre, come la resistenza alla deformazione iniziale del composito sia stata migliorata dopo l'aggiunta di WF rispetto a PLA puro. Per quanto concerne le proprietà termiche del composito rispetto a quelle del PLA puro, si è potuto constatare come la temperatura di degradazione termica iniziale

dei compositi risulti leggermente diminuita, mentre il residuo percentuale in peso risulti leggermente aumentato a fine analisi, come si può notare dal grafico di *Figura 26*. L'aggiunta di WF del 5% in peso si è potuto osservare non abbia influenzato la temperatura di fusione del PLA [28]. L'obiettivo futuro per quanto riguarda questo particolare tipo di bio-compositi a matrice PLA è quello di studiarne diverse formulazioni, in modo da valutare il contenuto ottimale di rinforzo da poter aggiungere alla matrice, nonché quello di migliorare la compatibilità all'interfaccia tra la matrice polimerica e la superficie delle particelle/fibre di rinforzo, in modo da ottimizzarne l'adesione.

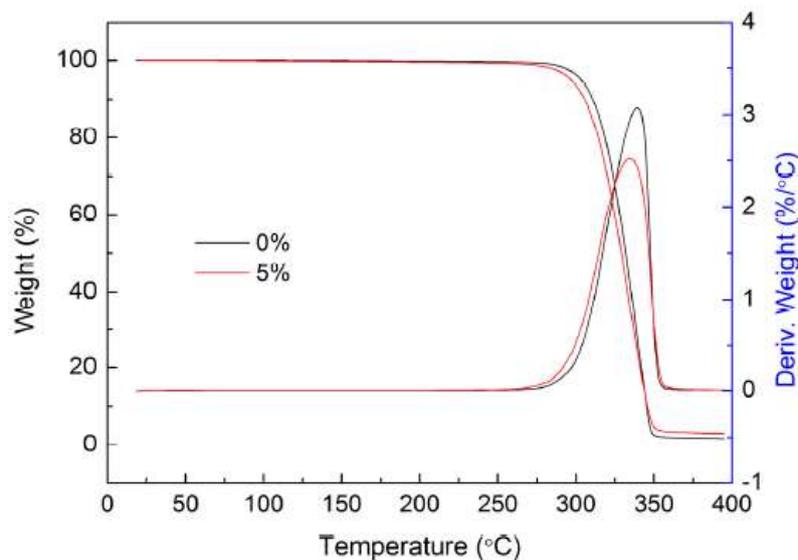


Figura 26: Confronto analisi TGA tra PLA puro e PLA rinforzato con il 5% di WF.

Di particolare importanza sono poi stati oggetto di studi materiali compositi a base PLA nel campo biomedicale, presi in considerazione in quanto, come precedentemente citato, il PLA possiede caratteristiche di biocompatibilità uniche, che permettono a questo materiale di poter essere applicato con successo in questo settore. In particolare, in questo elaborato, si è voluta sottolineare la capacità dei materiali a base di magnesio di degradarsi nell'ambiente umano per una moltitudine di applicazioni mediche. In contrasto con i metalli tradizionali usati come biocompatibili, materiali per i quali lo sviluppo mira a migliorare le proprietà meccaniche, la resistenza alla corrosione, e i costi di produzione, per il magnesio biodegradabile l'obiettivo è la formazione di un'interfaccia attiva tra particelle di Mg biodegradabili e ambiente biologico circostante, in vitro e in vivo. Vari studi si sono concentrati sull'interazione biologica ambiente-biomateriale per evidenziare come i materiali siano biologicamente influenzati dalla dissoluzione di sottoprodotti corrosivi. Il magnesio è stato anche testato da molti gruppi di ricerca al fine di sviluppare varie applicazioni mediche, soprattutto dopo che è stato osservato

come l'impianto di dispositivi contenenti Mg non mostrasse cambiamenti significativi nella composizione del sangue. Durante la fase iniziale degli esperimenti, si è notato che la polvere di Mg aderisce alle pareti del contenitore in cui risiede molto più che al pellet del materiale da additivare. Pertanto, era necessaria una soluzione: la realizzazione di particelle di Mg che si attaccassero al PLA durante la fabbricazione del filamento. Utilizzando la Vitamina E liquida, un agente compatibilizzante biologico naturale scelto per la lubrificazione e la compatibilizzazione delle particelle di Mg con la matrice, si riduce anche la probabilità che le particelle di Mg reagiscano con l'ambiente ricco di ossigeno che le circonda. Alcune ricerche hanno portato così all'ottenimento di un nuovo materiale composito a base di PLA additivato con Mg sotto forma di filamenti, dimostrando l'idoneità di questo composito per le tecnologie di AM, in particolare la sua idoneità ad essere estruso durante il processo di formatura. Le viti ACL per impianti medicali da impiantare in pazienti aventi traumi gravi sono state prodotte utilizzando questi filamenti, e i risultati mostrano che il nuovo composito a base di biomateriali possa garantire e mantenere l'integrità strutturale delle viti dell'impianto durante la loro produzione e vita d'uso. Per quanto riguarda la fase di produzione del filamento, gli esperimenti effettuati mostrano la necessità di ottimizzare il processo per garantire un diametro costante e per evitare la formazione di bolle d'aria che influenzano negativamente le caratteristiche dei filamenti e degli impianti stampati in 3D. Una estrusione a 170°C e un ugello di estrusione da 2 mm sono stati determinati come ottimali per ottenere un filamento per la stampa 3D di circa 1,75 mm di diametro. Nel processo di stampa 3D, le temperature per l'ugello e la piattaforma di costruzione (letto di stampa) sono state indagate per determinare i valori che possono fornire una buona adesione tra gli strati, come così come una buona adesione della stampa alla piattaforma. Le seguenti impostazioni sono state considerate ottimali: temperatura di stampa: 200 °C, temperatura della piattaforma di stampa 50 °C. Altri parametri di fabbricazione erano: diametro dell'ugello 0,4 mm, larghezza dello strato 0,2 mm, un perimetro, velocità di stampa 50 mm/s, densità di riempimento 100%. Ulteriori ricerche saranno focalizzate sull'ottimizzazione della composizione del filamento in conformità con i risultati di prove meccaniche e studi di biodegradazione [26]. Con gli studi già effettuati a tal proposito si è arrivati a capire come questo particolare tipo di materiale composito possa migliorare la vita di pazienti aventi gravi traumi e migliorarne le condizioni di vita post operazione, ed evitare i classici rigetti di impianti esterni impiantati all'interno del corpo umano.

Quelli citati fino ad ora in questa sezione sono solo alcuni esempi delle possibili applicazioni e svariati tipi di rinforzi/additivi che possono essere aggiunti al PLA, ma significativi, in quanto

fanno capire come questo materiale se adeguatamente additivato possa entrare prepotentemente nella vita delle persone migliorandone lo stile e la qualità di vita: da componenti monouso per il confezionamento, a protesi e plantari nel biomedicale, questo materiale ha già portato benefici di ogni tipo, e lo scopo dei ricercatori a livello internazionale è quello di scoprire nuove frontiere per materiali compositi basati su questo materiale.

2. Scopo della tesi:

Nell'ottica di uno sviluppo sostenibile dell'economia globale volta a considerare l'intero ciclo di vita dei materiali di consumo, il mercato mondiale sta sostituendo progressivamente prodotti derivanti da fonti fossili e impattanti dal punto di vista ambientale con prodotti ecosostenibili e biodegradabili. Al giorno d'oggi la popolazione mondiale è più attenta rispetto al passato alle tematiche ambientali, sentimento mosso in parte anche dalle sempre più stringenti normative che si susseguono negli anni a riguardo. Nonostante ciò, i prodotti di consumo biodegradabili e *green* in generale presenti allo stato dell'arte attuale sul mercato possiedono costi ancora troppo elevati, conseguenza dei processi produttivi e di lavorazione al quale sono sottoposti prima di essere messi sul mercato, nonché dalla difficoltà nel reperire materie prime rinnovabili e biodegradabili a costi contenuti. In questo elaborato, è stata studiata la possibilità di additivazione del PLA (polimero biodegradabile prodotto anche per fermentazione di derivati vegetali presente sul mercato a costi ancora elevati) con scarti di farine derivanti dal settore agricolo, costituendo quindi un materiale composito ancora totalmente biodegradabile come prodotti contenenti 100% di PLA, ma reperibile a costi inferiori per la presenza di una frazione di rinforzo farinoso, materia prima reperibile a costo pressoché nullo e fino ad ora utilizzato in mangimi per animali.

Nel 2020 la differenza di prezzo tra commodities termoplastiche derivanti da fonti fossili e polimeri termoplastici *green* risulta essere molto marcata: come riportato dai dati di mercato relativi al mese di agosto di quest'anno, il prezzo di commodities come PE (HDPE-LDPE), PP e HIPS risulta essere rispettivamente 0.900-0.945 €/kg, 0.957 €/kg e 1.061 €/kg [29]; materiali come il PLA, invece, presentano al giorno d'oggi costi molto superiori, che variano dai 2 €/kg ai 5-6 €/kg in base alle diverse tipologie presenti sul mercato [30], costi che svantaggiano la competitività di tale prodotto sul mercato. Con il passare degli anni, tuttavia, la domanda di materie plastiche biodegradabili ed ecosostenibili è tendenzialmente aumentata, conseguentemente al crescente interesse nei riguardi delle sempre più attuali tematiche ambientali. Nel recente passato sono stati fatti tentativi simili a quello riportato in questo elaborato, additivando il PLA con altri riempitivi: a conferma di ciò, infatti, è stato prodotto un materiale composito contenente PLA come matrice e additivato con polveri e fibre lignocellulosiche derivanti dal legno, con lo stesso obiettivo dello studio qui riportato. Con il passare degli anni, si è posta sempre di più l'attenzione su questa problematica e sono stati effettuati diversi tentativi di *compounding* allo scopo di diminuire i costi di manufatti totalmente

biodegradabili: dalle fibre di banana alle fibre di bamboo, dalle fibre di ananas alle polveri lignocellulosiche citate, i tentativi sono aumentati esponenzialmente, riportando risultati positivi nel *compounding* con il PLA. Considerando queste premesse, l'ottenimento di un materiale presentante una componente inferiore di PLA che garantisse parallelamente proprietà comparabili al PLA tal quale rappresenterebbe un risultato importante, in quanto aumenterebbe l'attrattiva di prodotti biodegradabili sul mercato mondiale.

All'interno di questo studio, quindi, si sono volute valorizzare farine di derivazione agricola (gentilmente concesse da Molino Pivetti S.p.A.) considerate come prodotto di scarto e non in contrasto con il settore alimentare (rappresentando infatti una materia prima da fonte rinnovabile di seconda generazione) per diminuire il contenuto di PLA all'interno di manufatti finiti, e di conseguenza abbassando i costi dei prodotti risultanti dal *compounding*. In particolare, è stato analizzato il comportamento termico e meccanico del materiale biocomposito sottoforma di filamento e provini stampati 3D mediante tecnologia FDM per possibili applicazioni di questo materiale in *Additive Manufacturing* (AM), categoria di processi di produzione sempre più ricercata sul mercato grazie a benefici quali la personalizzazione dei manufatti e le morfologie complesse stampabili che la differenziano dalle altre tecnologie produttive presenti a livello industriale e che la rendono una delle tecnologie più utilizzate al giorno d'oggi nella prototipazione e nello sviluppo di manufatti (plastici e metallici) complessi.

La ricerca riportata si è concentrata quindi sullo studio delle proprietà termiche e meccaniche relative al composito a matrice PLA rinforzato con farine provenienti dal settore agricolo, dalla produzione e caratterizzazione dei compositi (ottenuti mediante essiccamento ed estrusioni successive) alla produzione e caratterizzazione di provini stampati 3D. In particolare, sono state effettuate analisi calorimetriche a scansione differenziale (DSC) e analisi termogravimetriche (TGA) per caratterizzare dal punto di vista termico sia i materiali tal quali, sia il materiale filamento composito risultante dal *compounding*; dopodiché si è proceduto alla stampa 3D del materiale composito, agendo su parametri di stampa per garantire provini uniformi e quindi una stampa ottimale del composito: in particolare, sono stati prodotti provini per analisi dinamico-meccaniche (DMA), prove di trazione al dinamometro e valutazione del coefficiente di espansione termica (CTE) per poter caratterizzare gli stampati dal punto di vista termico e meccanico, valutando così l'influenza dell'additivazione effettuata sulle proprietà finali del materiale.

3. Risultati e discussione:

3.1. Caratterizzazione rinforzo di origine naturale/vegetale:

Al fine di poter utilizzare un materiale composito per applicazioni in stampa 3D è necessario ottenere un filamento calibrato di composizione il più possibile costante lungo l'asse del filo. Per questo, preliminarmente alla preparazione e caratterizzazione di provini stampati 3D mediante la tecnologia FDM è stata svolta un'analisi riguardante il rinforzante utilizzato per valutare come meglio procedere alla sua dispersione nella matrice polimerica. Come precedentemente descritto, la qualità del materiale composito risultante dal *compounding* è fortemente dipendente non solo dalla natura e dall'origine del rinforzante utilizzato, ma anche dalla sua morfologia, dimensione, e nel nostro caso specifico dal contenuto di umidità che il rinforzo stesso presenta, in quanto dovendo miscelarsi all'interno di un poliestere la quantità di umidità assorbita influenzerà le proprietà del composito finale, soggetto ad idrolisi come ogni poliestere in presenza di acqua ad elevata temperatura. Poiché, inoltre, i rinforzi utilizzati nel presente lavoro derivano da scarti di lavorazioni, la comprensione della loro omogeneità e qualità sarà un parametro importante per poterne valutare l'applicabilità futura.

Analisi spettroscopica delle farine

Per ottenere informazioni sulla composizione del rinforzante utilizzato sono state svolte analisi ATR-FTIR delle farine utilizzate nel *compounding*.

In *Figura 27* sono illustrati gli spettri sovrapposti relativi ai due tagli differenti di farine valutate nel *compounding* del materiale composito in esame: in particolare, sono mostrati gli spettri del tritello (curva viola) e del farinaccio (curva verde). È possibile dagli spettri illustrati fare le seguenti affermazioni relative alla composizione dei due tagli di farine:

Come si può osservare dagli spettri riportati, in prima analisi, la composizione del *farinaccio* e del *tritello* risulta pressoché identica, osservazione prevedibile dalla provenienza e natura dei materiali.

Analizzando gli assorbimenti relativi ai due spettri, si può affermare che i segnali appartenenti alla banda di lunghezze d'onda $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ sono rappresentativi della presenza di ossidrili tipici sia della lignina che della cellulosa, componenti principali delle sezioni esterne delle

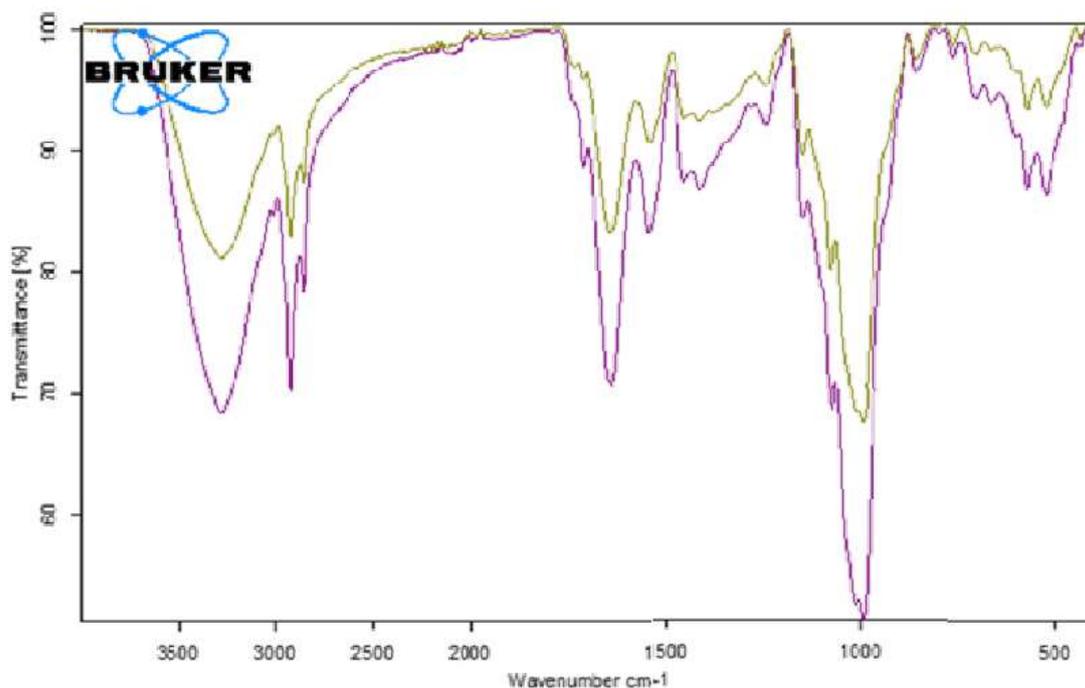


Figura 27: confronto spettri FTIR di tagli diversi di farine di scarto provenienti dal settore agricolo. In viola la frazione definita "tritello" mentre in verde è riportata la frazione chiamata "farinaccio".

granaglie. In questa stessa regione però possono cadere diversi segnali, come riportato in letteratura, quali ad esempio lo stretching del legame O-H, caratteristico del contenuto di umidità della sostanza in esame [31]. Il picco a 3281 cm^{-1} , ad esempio, è sempre correlato al contenuto di umidità della sostanza, ed è caratteristico della grande quantità di acqua al suo interno (legami idrogeno dell'acqua).

I segnali osservati nella regione di lunghezze d'onda $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ sono caratteristici invece del contenuto di lipidi all'interno della sostanza, come riportato in letteratura [31]: in particolare, il picco a 2923 cm^{-1} , caratteristico dello stretching asimmetrico dei CH_2 nelle catene degli acidi grassi alifatici, è quindi correlabile al contenuto di lipidi nella sostanza in esame.

Nella regione a lunghezze inferiori, inoltre, si può osservare un picco a circa 1750 cm^{-1} , caratteristico dello stretching carbonilico dei gruppi esterei degli acidi grassi, a conferma della precedente osservazione; gli assorbimenti osservabili nella regione a lunghezze d'onda $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ sono caratteristici invece della struttura dell'amido.

In conclusione, è possibile osservare grazie alle analisi ATR-FTIR delle farine prese in esame, la presenza principalmente di lignina, cellulosa, amido e lipidi, tipici componenti delle farine di grano comunemente prodotte. La presenza di lignina e cellulosa, in particolare, rappresenta un aspetto potenzialmente positivo per quanto concerne il *compounding* di tali farine con la matrice polimerica: presentando catene fenoliche funzionalizzate, questi costituenti delle farine

potrebbero garantire maggior adesione tra matrice e rinforzo, migliorando così le proprietà finali del composito. Si può inoltre osservare come gli spettri dei due diversi tagli di farine siano quasi completamente sovrapponibili, evidenziando come non ci sia una differenza sostanziale a livello compositivo. Le differenze relative all'entità di rinforzo che queste sostanze possono esibire all'interno del composito saranno dovute quindi principalmente a fattori dimensionali.

Analisi Microscopica delle farine

Si è quindi proceduto all'osservazione al Microscopio Ottico dei due diversi tagli di farine, i cosiddetti "farinaccio" e "tritello", allo scopo di poterne individuare differenze in termini di dimensioni e poterne osservare la superficie (*Figura 28*).

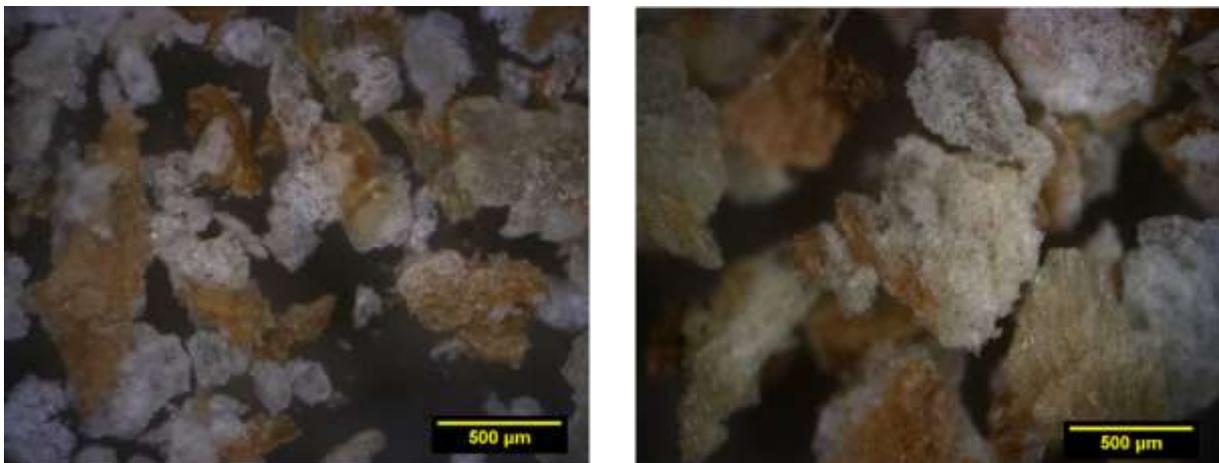


Figura 28: Micrografia relativa al farinaccio (sinistra) e tritello (destra).

Le analisi al microscopio sono state effettuate con ingrandimenti 5X, grazie ai quali è possibile osservare una superficie rugosa e ben definita senza dover ricorrere ad ingrandimenti più elevati. Dalle due micrografie si può osservare come le dimensioni dei due tagli siano completamente differenti, con il farinaccio più fine rispetto al tritello. Questa rappresenta un'importante premessa per il *compounding* del composito e per l'applicazione in stampa 3D, in cui le dimensioni dell'agente rinforzante rappresentano un parametro critico per non incorrere in problemi di stampa come l'otturazione dell'ugello.

Analisi termogravimetrica delle farine

Con l'obiettivo di analizzare il contenuto di umidità dei vari tagli di farine valutati per la composizione del materiale composito in esame, si è proceduto ad un'analisi termogravimetrica (TGA), in modo da quantificare la percentuale di acqua contenuta e valutare possibili pretrattamenti del rinforzante preliminari alla realizzazione del materiale composito.

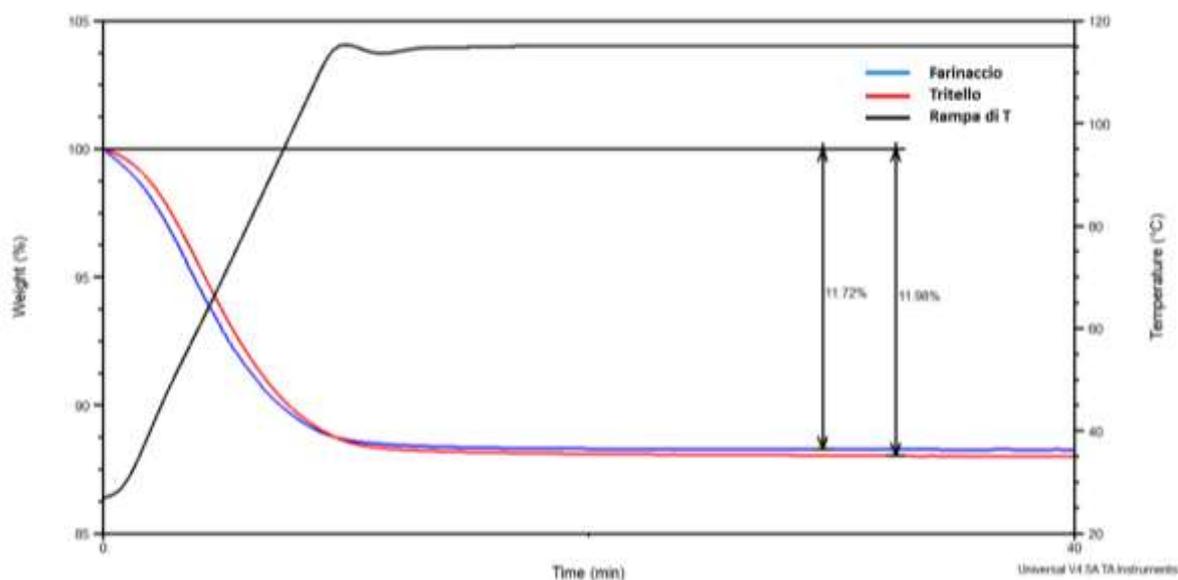


Figura 29: Analisi TGA di farinaccio e tritello tal quali.

Oltre al contenuto di umidità, con questo tipo di analisi si è voluta anche osservare la stabilità termica del rinforzante, valutata come temperatura di degradazione in rampa di riscaldamento. In particolare, sono state condotte analisi riguardanti il contenuto di umidità sui due diversi tagli di farina, mentre si è preso come riferimento il farinaccio per valutare la degradazione del rinforzante farinoso all'aumentare della temperatura. In fase di analisi sono state eseguite due prove per ogni determinazione effettuata, che hanno dato i medesimi risultati.

In Figura 29 sono riportate le analisi TGA relative ai campioni di farinaccio e tritello tal quali: dalle analisi riportate si può osservare come in entrambi i campioni sia presente circa il 10% di acqua dovuta ad assorbimento di umidità dall'ambiente circostante (in particolare, il campione di farinaccio analizzato presenta un 11,7% di acqua al proprio interno, mentre il campione di tritello un 12,0%). Questo è un primo risultato significativo, in quanto un contenuto di acqua così elevato nella struttura del rinforzante potrebbe danneggiare e compromettere le proprietà del composito finale, essendo la matrice polimerica da utilizzare un poliestere particolarmente soggetto ad idrolisi. Preso atto di questi risultati si è voluto quindi valutare il contenuto di acqua residuo dopo un pretrattamento in muffola a 70°C, in modo da diminuirne il contenuto all'interno del rinforzante.

In Figura 30 sono riportate quindi le analisi TGA relative ai campioni di farinaccio e tritello sottoposti precedentemente ad un trattamento in muffola di 1h a circa 70°C. Dai grafici riportati si può notare come il contenuto di acqua nei campioni in esame sia notevolmente diminuito grazie al pretrattamento al quale sono stati sottoposti: in particolare, si può osservare come il

contenuto d'acqua cali da 12% a circa 1,5% con l'ausilio del trattamento in muffola (il campione di farinaccio pretrattato analizzato presenta 1,6% di acqua, mentre il campione di tritello pretrattato preso in considerazione presenta 1,0% di acqua al proprio interno). Grazie a queste osservazioni, si può concludere che un pretrattamento in muffola è quindi necessario per garantire al rinforzo farinoso di contenere meno acqua possibile al proprio interno, in modo tale da non far decadere le proprietà del composito risultante. Si nota anche come il materiale con granulometria più fine tenda a mantenere un maggiore quantitativo di acqua al suo interno.

In *Figura 31* è illustrata infine l'analisi termogravimetrica TGA relativa al farinaccio in rampa di temperatura fino a 600°C confrontata con la stessa riguardante i pellet di PLA puro, utile a valutare le proprietà degradative del rinforzante e del polimero e stabilire quali siano i range di temperature adottabili in fase di lavorazione. Dal grafico si può osservare come per il rinforzante, dopo un primo calo di peso dovuto alla perdita di acqua contenuta all'interno del campione, vi sia una netta perdita di peso percentuale del campione attorno ai 300°C: in particolare, si può notare come l'onset di caduta di peso del campione corrisponda a 280°C, temperatura nell'intorno della quale il campione presenta una perdita di peso percentuale importante, corrispondente circa al 70% del peso totale. Questo risultato è di particolare importanza in quanto pone un limite nell'utilizzo e nella preparazione del composito, in quanto per temperature vicine o superiori a 250°C si osserverebbe nella lavorazione e nell'uso del materiale finale una degradazione ed un calo di proprietà significativo della componente di rinforzo.

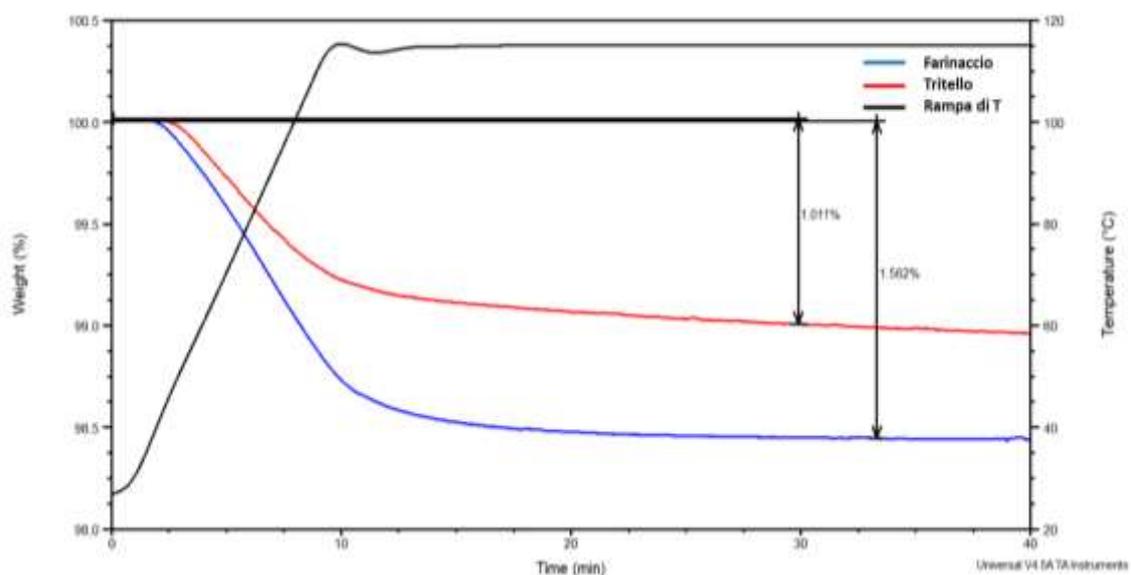


Figura 30: Analisi TGA di farinaccio e tritello pretrattati in muffola per 1 h.

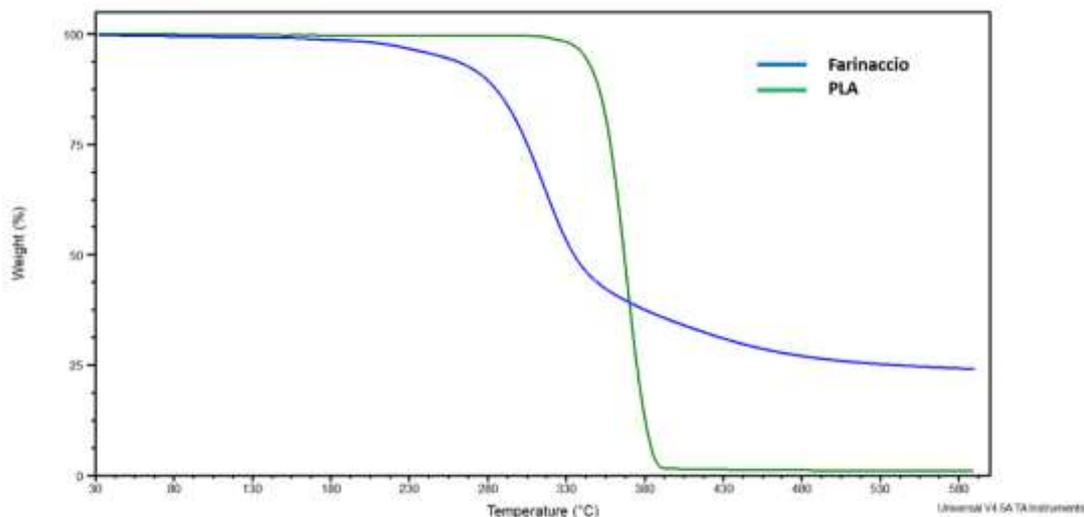


Figura 31: Analisi TGA del farinaccio e dei pellet di PLA per analisi proprietà degradative.

Per quanto riguarda i pellet di PLA analizzati, invece, come si può osservare dal grafico di *Figura 31* subiscono degradazione a temperature più elevate rispetto al rinforzante, ponendo come limite termico nei processi di lavorazione quindi la temperatura di degradazione delle farine.

In conclusione, le analisi TGA effettuate hanno fornito importanti indicazioni riguardo il rinforzo impiegato in questo elaborato. Si può infatti constatare come sia necessario effettuare un pretrattamento in muffola in modo da ridurre il contenuto di acqua all'interno del rinforzo ed evitare processi di idrolisi durante il *compounding* del materiale composito; inoltre, si è potuto osservare come il rinforzo sia utilizzabile fino a 250°C in temperatura, in quanto oltre a questa T si osserva una degradazione importante che provocherebbe la caduta delle proprietà del composito finale.

3.2. Produzione e caratterizzazione del filamento bio-composito:

Dopo l'analisi preliminare relativa ai rinforzanti impiegati e le relative conclusioni, si è proceduto alla realizzazione e caratterizzazione del filamento bio-composito, step necessario nella preparazione di provini stampati 3D. Grazie a step successivi di estrusione e pelletizzazione si è riusciti ad ottenere il *compounding* delle farine analizzate con il PLA. Dopo aver prodotto filamenti bio-compositi di PLA/*farinaccio* e di PLA/*tritello*, si è proceduto con la loro caratterizzazione termica e meccanica.

3.2.1. Produzione del filamento:

La produzione del filamento ha coinvolto tre diversi step in sequenza in modo da produrre un materiale il più possibile omogeneo lavorato con diametro costante per poi essere stampato in 3D mediante tecnologia FDM.

Dopo aver seccato entrambi i componenti che andranno a formare il materiale composito in esame, si è proceduto ad una prima estrusione, volta a miscelare e omogenizzare matrice e rinforzo eseguita mediante un estrusore bi-vite. Per garantire il rapporto di bio-rinforzo/PLA desiderato nell'estruso, circa il 10% in peso, è stato necessario una taratura preliminare delle tramogge di alimentazione dell'estrusore sia per il PLA che per le farine. Durante questo processo, la barra dell'estrusore nel quale vengono miscelati i componenti fusi è stata impostata con temperature crescenti dalla testa all'uscita, in modo da rendere sempre più fluido il materiale risultante dal *compounding*, garantendo un'omogeneizzazione ottimale e mantenendo quindi tutto il processo sopra la temperatura di fusione del PLA e sotto la temperatura di degradazione di entrambi i componenti. Per fare ciò, si è scelta una temperatura compresa tra 170°C e 185°C. Il materiale composito fuso viene mantenuto in trazione dalla macchina di estrusione e raffreddato mediante aria compressa indirizzata direttamente sul filo uscente. Il filo viene così convogliato direttamente ad un pellettizzatore che attraverso una lama circolare sminuzza l'estruso prodotto per la successiva lavorazione. In questa prima estrusione il diametro del filamento non è stato un parametro di primaria importanza, in quanto l'obiettivo principale è stato quello di ottenere un filo il più possibile omogeneo grazie alla miscelazione in doppia vite. Una volta ottenuto il filamento bio-composito e pellettizzato, attraverso una seconda estrusione dei pellet si andrà ad ottenere un filamento di diametro il più possibile



Figura 32: Pellet di materiale composito prodotti dopo la prima estrusione e pellettizzazione successiva.

costante e maggiormente idoneo ad applicazioni di stampa 3D. Il risultato della prima estrusione seguita da pellettizzazione è illustrato in *Figura 32*.

La seconda estrusione necessaria alla preparazione del filamento bio-composito è stata svolta con l'ausilio di un estrusore mono-vite poiché a questo punto non è più necessario mescolare i componenti: anche in questo caso, dopo aver impostato i parametri di processo, si è proceduto come precedentemente visto alla produzione del filamento. In questo caso la temperatura dalla testa della barra di estrusione alla fine di essa è stata mantenuta tra 165°C e 175°C: in particolare, le quattro sezioni successive della barra di estrusione sono state impostate a temperatura rispettivamente di 165°C-175°C-170°C-165°C, impostando le ultime sezioni a temperature decrescenti in modo da rendere più viscoso il flusso di materiale uscente e quindi ottenere un estruso più stabile dimensionalmente. Oltre alla temperatura, un altro importante parametro da impostare è la velocità della vite di estrusione, impostata a 5 rpm per garantire un flusso omogeneo ed evitare rotture del fluido durante il suo scorrimento. In questo caso, diversamente dalla prima estrusione, il controllo del diametro è fondamentale per ottenere un filamento applicabile alla stampa 3D. Infatti, l'estrusore mono-vite utilizzato è equipaggiato di un sensore ottico in uscita dalla testa di estrusione che legge in tempo reale il diametro del filamento ed è in grado di modulare in feedback la trazione applicata all'estruso in modo da ottenere il diametro impostato (ovvero 1.75 mm nel presente caso). Il filamento di tale diametro viene, poi, raccolto sottoforma di bobina e mantenuto in contenitori sottovuoto per evitare l'assorbimento di umidità da parte del materiale., che porterebbe ad avere i problemi precedentemente citati di idrolisi durante lo stampaggio 3D. I filamenti ottenuti sono mostrati in *Figura 33*.



Figura 33: Filamenti dei due materiali studiati: a sinistra PLA + tritello al 10%, a destra PLA + farinaccio al 10%

3.2.2. Caratterizzazione del filamento:

I filamenti prodotti sono poi stati caratterizzati sia dal punto di vista termico, che meccanico. Lo studio delle proprietà del filamento risulta un passaggio significativo dello studio del materiale composito in esame in quanto consente di prevederne parzialmente il comportamento in fase di stampa, oltre a verificare le variazioni legate all'aggiunta del rinforzante. I materiali estrusi, quindi, sono stati sottoposti ad analisi termiche quali analisi termogravimetrica (TGA), analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC) e misura del calore specifico (C_p). Le proprietà meccaniche sono state studiate mediante DMA in trazione.

Analisi termogravimetrica

Per confrontare le proprietà termo-degradative dei filamenti compositi formati rispetto a filamenti di PLA senza rinforzante si è proceduto inizialmente ad un'analisi termogravimetrica (TGA). Riscaldando i campioni preparati fino a 600°C in rampa di temperatura in atmosfera di azoto si è voluto studiare il comportamento termico degradativo del materiale rispetto al PLA puro. Sono state effettuate in questo caso tre analisi relative a ciascun materiale preso in considerazione, che hanno riportato gli stessi risultati; di seguito sono riportate tre analisi, una per ogni materiale preso in esame.

Dalle analisi termogravimetriche in ambiente inerte effettuate sui filamenti di materiale composito diversamente rinforzato e sui filamenti di PLA puro si può, in prima analisi, osservare come il residuo tra materiale rinforzato e non rinforzato sia differente: come si può osservare infatti da *Figura 34*, il campione di PLA puro presenta a 600°C un residuo

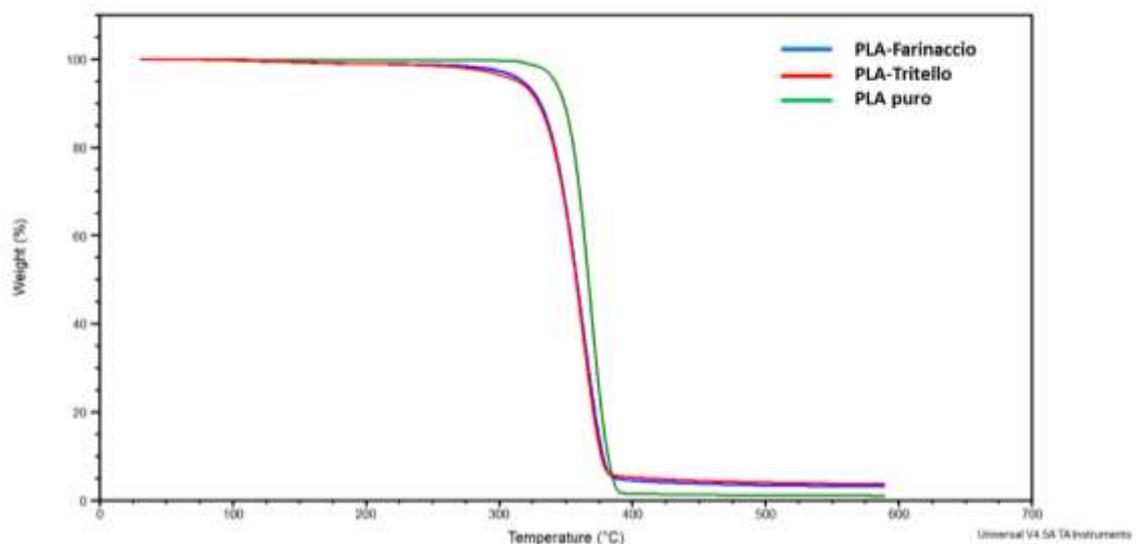


Figura 34: Confronto analisi TGA relativa al filamento di PLA puro, PLA-tritello e PLA-farinaccio.

praticamente nullo (pari allo 0,6% in peso rispetto al peso del campione di partenza), mentre si può constatare che per i filamenti compositi rinforzati con i due diversi tipi di farine vi sia una percentuale più elevata; in particolare, il composito rinforzato con il farinaccio presenta un residuo pari al 3,1% del peso iniziale, mentre il composito rinforzato con il tritello possiede un residuo del 3,6%. Questa prima differenza emersa dalle analisi TGA riportate si può attribuire alla diversa natura dei materiali analizzati: essendo il residuo a fine analisi costituito da composti carboniosi derivanti dalla pirolisi del materiale avvenuta fino a quel momento, essendo di natura differente matrice e rinforzante produrranno una percentuale diversa di composti carboniosi.

Si è poi osservato dalle analisi TGA riportate come vi sia una differenza nella curva di degradazione del materiale: come si può osservare dal grafico di *Figura 35*, infatti, il flesso relativo alla degradazione del PLA puro presenti un *onset* di 350°C mentre per quanto riguarda i materiali compositi il punto corrispondente all'*onset* di degradazione del materiale risulta spostato a temperature leggermente inferiori, osservando come la degradazione cominci già a temperature di 330°C. Questo spostamento nella temperatura di *onset* di degradazione può essere dovuto, anche in questo caso, alla natura del materiale in esame, nonché alla degradazione differente che era stata evidenziata in precedenza (figura 31).

Analisi calorimetrica differenziale a scansione

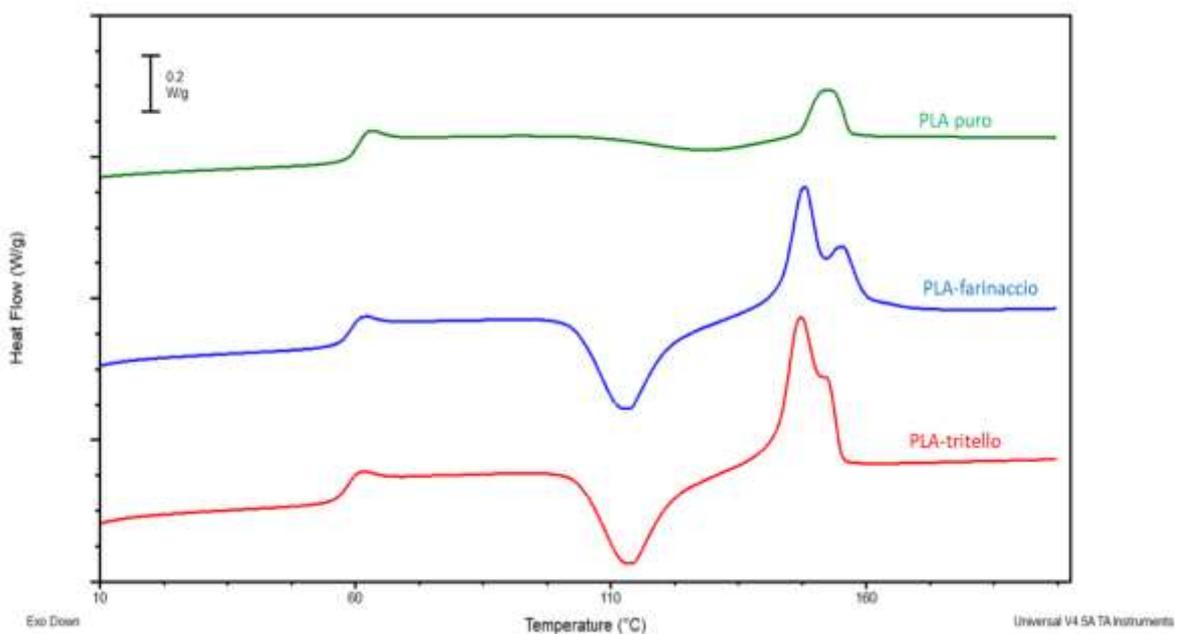


Figura 35: Confronto analisi DSC relative al PLA puro, PLA-farinaccio e PLA-tritello.

Con le analisi calorimetriche a scansione differenziale (DSC) sono state studiate le proprietà termiche dei filamenti prodotti: in particolare, si è voluta porre l'attenzione sulle differenze tra filamenti rinforzati e non per quanto riguarda le temperature caratteristiche dei processi di transizione vetrosa, cristallizzazione e fusione e le relative entalpie di fusione e cristallizzazione.

Tabella 8: Confronto dati relativi alle analisi DSC effettuate.

Sample	T _g (°C)	T _{cr} (°C)	ΔH _{cr} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X (%)
Pure PLA	60	129	6.19 ± 0.21	153	6.95 ± 0.45	1
PLA/farinaccio	58	113	29.33 ± 1.28	148	31.23 ± 1.05	2
PLA/tritello	58	114	29.14 ± 0.30	147	30.27 ± 0.23	1

Anche in questo caso sono state effettuate tre analisi per ogni campione preso in esame, per poter determinare se esiste omogeneità di comportamento lungo il filamento; vengono riportate in questo elaborato un'analisi relativa a ciascun campione caratterizzato. In fase di analisi sono stati effettuati due riscaldamenti (il primo volto a cancellare la storia termica del campione), inframmezzati da un raffreddamento fino a temperatura ambiente. Nella valutazione dei risultati è quindi stato preso in considerazione solo il secondo dei due riscaldamenti, che mostra il comportamento del materiale in condizioni confrontabili, senza alcun effetto della storia termica pregressa.

Come si può osservare da *Figura 35*, tutti i filamenti mostrano un primo segnale a gradino tipico della transizione vetrosa del PLA: in corrispondenza della fine di tale segnale è chiaramente percepibile per tutti e tre i filamenti analizzati un lieve picco endotermico dovuti a fenomeni di rilassamento entalpico dovuti alle condizioni di raffreddamento applicate. A temperature prossime alla T_g, avviene lo sblocco delle catene polimeriche e conseguentemente il rilassamento degli stress.

Proseguendo a temperature superiori alla T_g si nota un picco esotermico attribuibile alla cristallizzazione dei campioni. Questo fenomeno, seppur di entità differente, è presente in tutti e tre i campioni e prende il nome di *cold crystallization* o cristallizzazione in scansione. Essendo il PLA un polimero semi-cristallino e necessitando di tempi lunghi di raffreddamento per il raggiungimento dell'ordine molecolare necessario alla cristallizzazione (elevato sottoraffreddamento), avendo in prima scansione portato i materiali sopra la temperatura di fusione del polimero, le catene polimeriche di PLA non hanno fatto in tempo in nessuno dei tre

casi studiati a riordinarsi nel filamento in maniera da poter cristallizzare durante il raffreddamento prima di scendere al di sotto della transizione vetrosa, e il filamento risultante risulta quasi completamente amorfo (da cui il segnale a gradino di grande entità). Le catene polimeriche, però, sopra alla temperatura di transizione vetrosa del polimero, hanno sufficiente mobilità per riarrangiarsi e formare domini cristallini durante il nuovo riscaldamento del materiale. Dalle curve relative ai diversi materiali studiati in *Figura 36* e dai dati inseriti in *Tabella 8* si può osservare come nel campione di filamento costituito da PLA puro l'area che rappresenta l'integrale del picco di cristallizzazione (che corrisponde all'entalpia di cristallizzazione ΔH_{cr} del materiale) risulti notevolmente inferiore alla stessa riferita ai campioni costituiti dai filamenti rinforzati: la maggior energia (sotto forma di calore) richiesta dai materiali rinforzati è dovuta alla maggior di cristallinità raggiunta da essi durante l'analisi grazie all'effetto nucleante delle farine. In particolare, si può osservare come si passi da 6.19 J/g di entalpia di cristallizzazione per il filamento di PLA puro a 29.33 J/g di entalpia di cristallizzazione per il filamento di PLA rinforzato con il *farinaccio*. Avendo maggiori punti di nucleazione si svilupperanno così un maggior numero di cristalli, che andranno di conseguenza ad influenzare anche le proprietà meccaniche del filamento così prodotto. Dalle curve si può inoltre osservare come le temperature di cristallizzazione dei filamenti analizzati siano diverse, e minori per i bio-compositi, a riprova della maggior facilità con cui si formano cristalli nei campioni rinforzati, grazie proprio all'azione nucleante del rinforzo: in *Tabella 8*, infatti, si può vedere come il picco di cristallizzazione del PLA puro è situato a 129°C, mentre per il PLA/*farinaccio* e il PLA/*tritello* a, rispettivamente, 113°C e 114°C.

Relativamente al picco di fusione osservato, è possibile notare sempre da *Figura 35* come i materiali compositi studiati presentino due picchi vicini, mentre il campione di PLA puro ne presenti uno; questa caratteristica è attribuibile alla fase cristallina formata dalla *cold crystallization* durante il processo di analisi: come detto in precedenza, l'influenza del rinforzo come agente nucleante è evidente dai dati riportati in *Tabella 8*, e probabilmente causa la formazione di due domini cristallini caratterizzati da dimensione e qualità dei cristalliti differenti.

Nonostante l'effetto della *cold crystallization* in fase di analisi, il grado di cristallinità iniziale dei filamenti presi in considerazione (come si può osservare dai dati presenti in *tabella 8*) risulta essere pressoché nullo, 2% per il PLA/*farinaccio* e 1% per PLA/*tritello*, a testimonianza della lenta cristallizzazione del PLA. Nel caso del filamento per stampa 3D questa però non è una

caratteristica negativa, in quanto garantisce che esso sia abbastanza tenace e non eccessivamente fragile per poter essere processato in stampa 3D con maggiore facilità.

In conclusione, grazie alle analisi calorimetriche a scansione differenziale (DSC) effettuate si è riusciti a caratterizzare dal punto di vista termico i filamenti prodotti, conoscendone come risultato le relative temperature caratteristiche di transizione vetrosa (T_g), di cristallizzazione in scansione (T_{cr}) e di fusione (T_m), ed associate alle ultime due anche le entalpie dei processi osservati in analisi.

Analisi Capacità termica (C_p)

Successivamente si è voluta valutare l'influenza del rinforzante sulla capacità termica del materiale additivato, osservando se questa proprietà presentasse differenze rispetto a quella relativa al campione di PLA non additivato. Come noto, la capacità termica di un materiale corrisponde alla quantità di calore necessaria ad aumentare di 1°C la temperatura di 1 g dello stesso materiale, essendo definita dal rapporto $\Delta W/\Delta T$. Questa proprietà denota quindi la facilità o difficoltà nel riscaldamento/raffreddamento di una sostanza, essendo direttamente connessa come proprietà alla conduzione del calore.

Tabella 9: Confronto valori di C_p dei diversi campioni analizzati valutati a 30°C .

SAMPLE	$C_p, 30^\circ\text{C}$ (J/g*$^\circ\text{C}$)
Pure PLA	$1,40 \pm 0,07$
PLA/farinaccio	$1,23 \pm 0,14$
PLA/tritello	$1,30 \pm 0,09$

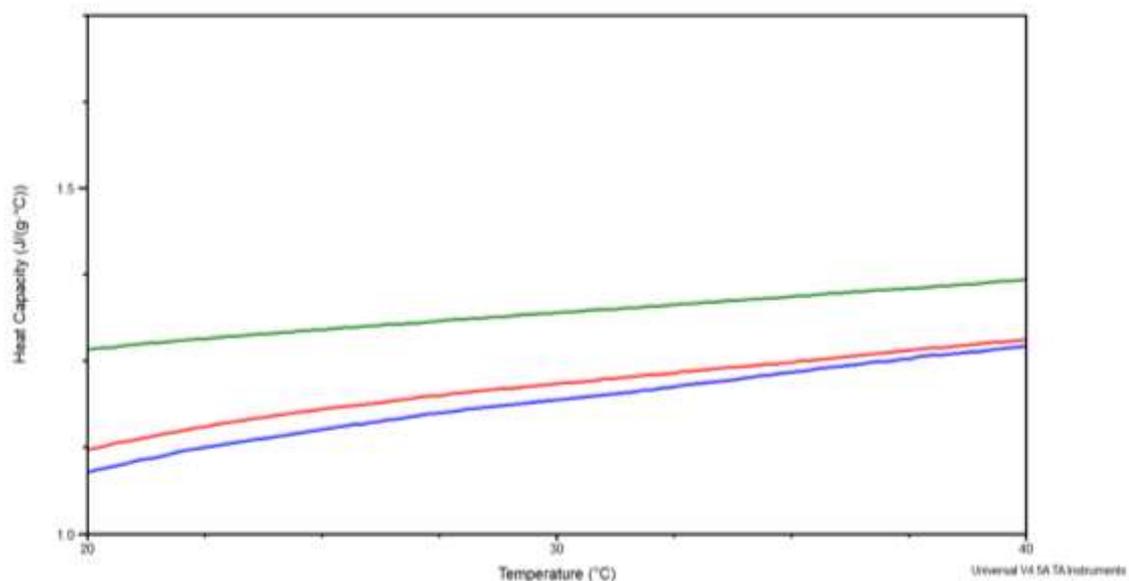


Figura 36: Confronto grafici relativi alle analisi sul C_p dei campioni di PLA puro, PLA-farinaccio e PLA-tritello.

In *Figura 36* sono riportate le analisi di C_p effettuate sui campioni di PLA puro, PLA-*farinaccio* e PLA-*tritello* presi in esame. Dopo aver effettuato le analisi si è preso come valore di confronto il valore di C_p dei 3 materiali valutati a 30°C, in modo da avere un confronto obiettivo di tale proprietà e valutare la stessa ad una temperatura congrua ad una potenziale applicazione durante la vita d'uso del materiale in esame. I dati relativi alle medie del C_p a 30°C per ciascun campione sono riportati in *Tabella 9*: da essa si può notare come la capacità termica dei materiali rinforzati risulti differente rispetto alla stessa proprietà relativa al filamento di PLA puro. In particolare, si può osservare come la differenza di C_p sia di circa 0,1 J/g*°C per quanto riguarda PLA puro e PLA-*tritello*, mentre sia ancor più accentuata per il PLA a confronto con PLA-*farinaccio*, presentando una differenza di 0,17 J/g*°C

Dai risultati ottenuti e riportati in *Figura 36* e *Tabella 9*, quindi, si può concludere come il PLA puro presenti una capacità termica superiore (valutata a 30°C ma dal grafico osservabile anche a temperature che risiedono in vicinanza di quest'ultima) rispetto ai campioni di PLA rinforzati con le farine in esame. Ciò significa che a parità di massa di materiale, un campione di PLA puro necessita di più energia per innalzare la sua temperatura rispetto ai materiali rinforzati, evidenziando infine una minor capacità di conduzione del calore.

Analisi DMA in trazione

Una volta eseguita la caratterizzazione termica dei materiali oggetto di studi in questo elaborato e preso atto delle differenze relative al materiale composito rispetto al PLA puro, si è proceduto alla caratterizzazione meccanica dei filamenti prodotti mediante analisi DMA in trazione. Con l'analisi DMA, oltre ad osservare differenze nel modulo conservativo dei campioni analizzati, mediante la risposta data da essi si può valutare anche la loro natura viscoelastica. Nel caso di materiali viscosi soggetti a sollecitazioni a determinate frequenze in analisi dinamico-meccaniche, infatti, la risposta meccanica del campione sarà totalmente fuori fase rispetto alla sollecitazione applicata, mentre nel caso di materiali elastici la risposta meccanica del campione è perfettamente in fase con la sollecitazione applicata. Ciò che ci si aspetta di osservare

Tabella 10: Confronto risultati delle analisi DMA sui filamenti.

SAMPLE	ONSET (°C)	Modulo a 30°C (MPa)
Pure PLA	57 ± 2	3264 ± 211
PLA/ <i>farinaccio</i>	61,3 ± 0,6	3155 ± 75
PLA/ <i>tritello</i>	60,7 ± 1,5	3101 ± 107

nell'analisi dei campioni presi in considerazione è un comportamento intermedio tra quelli appena citati, tipico di un materiale composito a matrice polimerica.

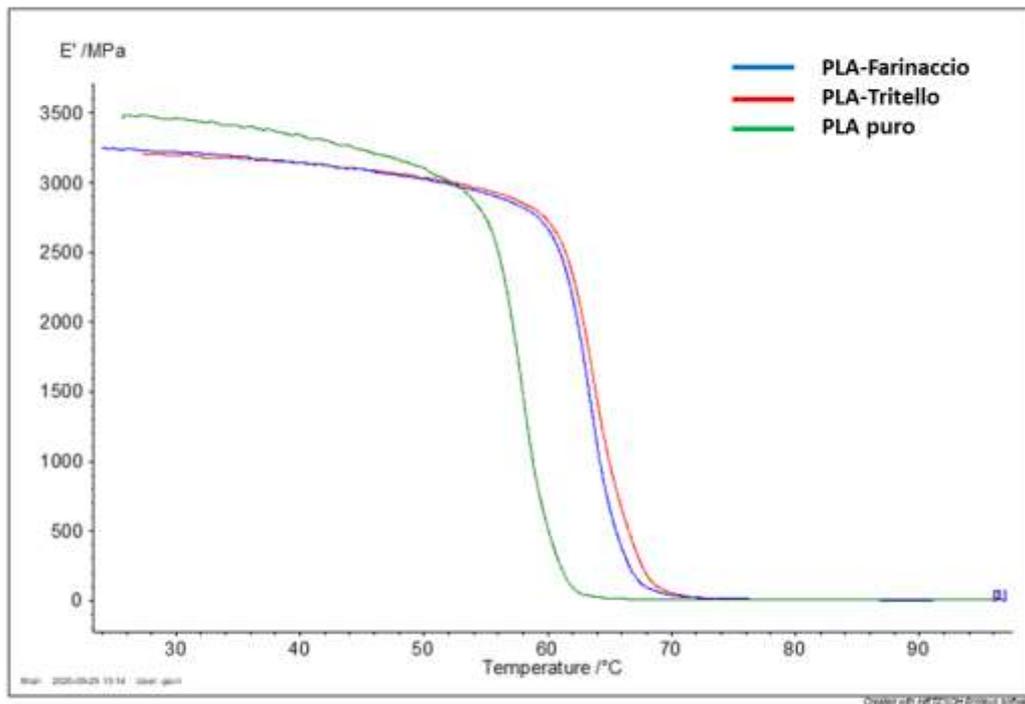


Figura 37: Grafici relativi alle analisi DMA effettuate sui materiali oggetto di studi.

In Figura 37 sono riportate le analisi Dinamico-Meccaniche (DMA) relative ai filamenti di materiale bio-composito rinforzati con *farinaccio* e *tritello* e il filamento di PLA puro. Le analisi effettuate sono state condotte in a velocità di riscaldamento costante da temperatura ambiente (25°C) a 100°C. Dai dati riassunti in *Tabella 10* si può osservare in prima analisi come l'aggiunta del rinforzo all'interno della matrice polimerica comporti un lieve abbassamento del modulo elastico (circa 3-5%): in particolare, per il filamento di PLA puro a 30°C risulta essere 3260 MPa mentre per i materiali rinforzati il valore sempre estrapolato a 30°C risulta essere inferiore (3155 MPa per il filamento composito PLA-*farinaccio*, 3100 MPa per il filamento composito PLA-*tritello*). Si è deciso di valutare tale proprietà meccanica alla temperatura di 30°C proprio per analizzare il comportamento del materiale in fase di utilizzo, ipotizzando una potenziale applicazione a questa temperatura. Questo primo dato estrapolato dalle analisi può essere attribuibile alla presenza di un maggiore orientamento delle macromolecole nel filamento di PLA puro. La presenza degli sfarinati invece limita l'estensione delle catene polimeriche lungo l'asse di trazione del campione e questo fatto potrebbe portare alla piccola differenza di modulo conservativo osservata prima della T_g .

Un secondo aspetto di particolare importanza nell'analisi effettuata è l'osservazione dell'*onset* relativo alla caduta del modulo E' dei materiali presi in esame: come si può notare dai dati riassunti in *Tabella 10*, infatti, il filamento di PLA puro nonostante presenti un modulo maggiore ad inizio analisi, subisce però il crollo del modulo a temperature inferiori rispetto ai filamenti di bio-composito analizzati. In particolare, si passa da un *onset* di 57°C per la caduta del modulo del campione di PLA puro ad un *onset* di 61.3°C e 60.7°C per la caduta del modulo dei campioni bio-compositi. Questo evento avviene per tutti i materiali in corrispondenza della transizione vetrosa e l'osservazione di un aumento nel valore di temperatura a cui si osserva il crollo del modulo è indice di una inibizione dei fenomeni di rilassamento dei bio-compositi. Questo effetto è generalmente ottenibile quando esiste una buona adesione fra matrice e rinforzo, tale da poter modificare la mobilità di catena del polimero.

In conclusione, grazie alle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui campioni caricati e privi di rinforzante, si è riusciti a valutare l'efficacia del rinforzo: in particolare, nonostante si sia osservato un modulo leggermente inferiore con l'aggiunta del rinforzo, quest'ultimo permette di mantenere stabile il modulo elastico, aspetto positivo per quanto riguarda la stabilità termo-meccanica per potenziali future applicazioni di questo nuovo materiale.

Una volta eseguiti gli step di produzione e caratterizzazione dei filamenti bio-compositi, si è poi proceduto allo studio di questo materiale in applicazioni di stampa 3D: in particolare, mediante tecnologia FDM, si è voluta testare la qualità e le proprietà di questo materiale formato come oggetto attraverso questo strumento. Si è voluto poi valutare quale tipo di rinforzante utilizzato fosse il più idoneo per questo particolare tipo di applicazione, avendo testato farine di dimensioni differenti (farinaccio e tritello) come rinforzanti.

3.3. Stampa 3D del materiale:

Attraverso la tecnologia di stampa 3D, come illustrato nella sezione introduttiva, è possibile produrre forme complesse di materiali polimerici e compositi, personalizzando manufatti per ogni tipo di applicazione, dal settore sportivo al biomedicale. Grazie a questa tecnologia, si potrebbero sfruttare le potenzialità di compositi come quello preso in esame per formare manufatti di uso quotidiano utili ad impattare in maniera minore sull'ambiente circostante, e migliorando la qualità di vita delle persone.

Con i presupposti appena citati, si è voluto quindi studiare il comportamento di questo materiale nell'atto della stampa di manufatti finiti, nonché caratterizzare le proprietà termiche e meccaniche di tali manufatti. In particolare, sono stati prodotti mediante *additive manufacturing*

alcuni provini per eseguire la caratterizzazione termica con la valutazione del CTE (Coefficiente di Espansione Termica) e caratterizzazione meccanica tramite analisi dinamico-meccaniche (DMA) e prove di trazione al dinamometro.

3.3.1. Produzione provini stampati:

Nell'ottica di valutare quindi le proprietà dei materiali precedentemente citate, si è proceduto alla realizzazione di provini conformi alle norme di standardizzazione internazionali dei campioni per le analisi da eseguire con l'ausilio della tecnologia FDM. Durante le prove di stampa dei materiali oggetto di studi, è stato possibile fare una prima osservazione fin dai primi step di produzione: le dimensioni del rinforzante utilizzato nel *compounding* svolge un ruolo chiave nella realizzazione di manufatti mediante questa tecnologia. Come osservato in fase di stampa, infatti, all'aumentare della dimensione del rinforzante le problematiche di stampa dei provini risultano aumentare. Si è potuto verificare come utilizzando il *farinaccio* in fase di stampa con un ugello di diametro 0.4 mm non vi fossero particolari problematiche. Mentre, utilizzando il *tritello* e stampando provini di questo materiale con lo stesso ugello si presentassero problematiche di ostruzione dell'ugello stesso, dovuto alle particelle di *tritello* di dimensioni eccessive. Come conseguenza di questa problematica, il filamento denominato PLA/*tritello* non risulta applicabile alla tecnica FDM utilizzando l'ugello standard di diametro 0.4mm. Questa prima problematica evidenziata fin da subito nelle prove di stampa dei materiali studiati ha spostato l'attenzione su uno solo dei materiali rinforzati, considerata la dimensione ottimale del rinforzo in esso contenuto, ovvero il *farinaccio*. Per lo studio di provini stampati con questa tecnologia, quindi, si sono prodotti campioni di PLA puro e di PLA-*farinaccio*, valutandone le differenze principalmente per quanto concerne le proprietà meccaniche da essi possedute.

In fase di stampa dei materiali analizzati (PLA puro e PLA-*farinaccio*, come accennato), si è lavorato su come ottimizzare al meglio la qualità di stampa agendo sui vari parametri operativi da impostare preliminarmente. Molti parametri di stampa, infatti, possono essere regolati grazie al programma di *slicing* (nel nostro caso Simplify3D), che permette di modulare ogni dettaglio relativo alla fase di stampa vera e propria dei campioni. Per i provini stampati in laboratorio si è deciso di utilizzare un'altezza del singolo *layer* pari a 0.2 mm ed un *infill* del 100%, per garantire ai manufatti il minor contenuto possibile di vuoti che causerebbero un crollo delle proprietà meccaniche (come visto nella sezione introduttiva). Oltre a questi parametri, si è deciso di utilizzare un ugello da 0.4 mm, dimensione comunemente utilizzata, per l'estrusione del materiale, e per far fluire in modo ottimale il materiale da stampare, si è mantenuto tale

ugello ad una temperatura di 230°C. È importante mantenere la temperatura dell'ugello nettamente superiore alla temperatura di fusione del materiale per dare modo al polimero estruso di saldarsi agli strati precedentemente depositati. A questo proposito, per garantire una velocità di raffreddamento non elevata e una buona adesione interstrato, si è deciso di mantenere la temperatura del piatto di deposizione a 60 C. Le temperature dell'ugello e del piatto sul quale si depositeranno gli stampati sono fondamentali per garantire al manufatto finale buone proprietà meccaniche.

La stampante 3D utilizzata in laboratorio mediante una serie di ingranaggi posizionati in testa all'ugello di estrusione del materiale fuso, tira il filamento srotolando autonomamente dalla bobina sulla quale è avvolto, e grazie ad un sottile tubo in PTFE e alla temperatura ottimale scelta in fase preliminare, garantisce una buona omogeneità compositiva e dimensionale del filamento estruso. Per riuscire ad avere una buona estrusione del materiale mediante una chiave di brugola manualmente si regolano gli ingranaggi in modo da evitare fenomeni di sottoalimentazione. Il filamento uscirà ancora caldo dall'ugello e depositandosi sul piatto ad una temperatura superiore a quella ambientale riuscirà a raffreddarsi in maniera ottimale. È stato possibile stampare in serie nello stesso step di stampa 3 provini per ogni campione, ottimizzando così anche i tempi di stampa.

Per valutare l'influenza della direzione di stampa sulle proprietà meccaniche dei manufatti prodotti, si è deciso di compiere stampe in direzioni diverse, e analizzare le differenze rispetto a queste proprietà: in particolare (come citato nella sezione introduttiva) lungo la direzione di stampa le proprietà meccaniche dello stampato dovrebbero essere migliori rispetto alle stesse valutate in direzione perpendicolare alla direzione di stampa. Per valutare questa caratteristica,



Figura 38: Provini stampati di materiale composito PLA-farinaccio per analisi DMA in trazione (immagine a sinistra) e ossi di cane per prove di trazione al dinamometro (immagine a destra).

sono stati prodotti provini ad osso di cane degli stessi materiali con angoli di deposizione sia di 0° che di 90°.

A seconda quindi delle analisi da effettuare in fase di caratterizzazione, si è proceduto alla produzione di provini per analisi CTE, per analisi DMA in trazione, e per analisi al dinamometro di resistenza a trazione (*Figura 38*).

3.3.2. Caratterizzazione stampati:

Come detto in precedenza, si è quindi proceduto alla caratterizzazione meccanica degli stampati, valutandone le differenze rispetto a quelli costituiti da PLA puro

Analisi relative al coefficiente di espansione termica (CTE)

Per valutare il coefficiente di espansione termica dei materiali stampati mediante tecnologia FDM, è stato utilizzato lo strumento DMA in modalità TMA. Più precisamente, l'analisi è stata condotta senza l'utilizzo di alcuna forza applicata al campione, sia dinamica che statica, in modo tale che la sonda potesse rilevare l'espansione termica del campione al crescere della temperatura. Il valore di CTE è stato considerato prima della temperatura di transizione vetrosa, in modo da osservarne la proprietà in un potenziale range di temperature di utilizzo di un manufatto così composto (cioè fino alla transizione vetrosa del polimero), e poiché successivamente alla T_g si sono manifestati fenomeni di rilassamento di stress interni, visti anche nell'analisi DSC dei filamenti (*Figura 35*). I valori di CTE osservati per i provini stampati di PLA puro e PLA-farinaccio sono riportati in *Tabella 11*.

Tabella 11: Confronto valori di CTE a 40°C.

SAMPLE	CTE valutato a 40°C (*10⁻⁶ 1/K)
Pure PLA	68,0 ± 7,5
PLA/farinaccio	64,8 ± 10,4

Dai dati riassunti in *Tabella 11* si può constatare come l'aggiunta del rinforzo all'interno della matrice polimerica riduca lievemente il coefficiente di espansione termica: in particolare, si può osservare come il PLA puro presenti un CTE di $68.0 * 10^{-6}$ 1/K, mentre i provini costituiti dal materiale composito presentino un CTE di $64.8 * 10^{-6}$ 1/K. Occorre sottolineare che nei provini analizzati la stampa è stata condotta nella direzione lungo la quale si misura la variazione dimensionale del provino. Questo dato sembra quindi confermare l'ipotesi proposta in fase di analisi dei dati DMA del filamento (*Figura 37*), in cui si proponeva una maggiore orientazione

delle macromolecole nel PLA puro: questa condizione di maggiore anisotropia del filamento non additivato potrebbe dunque essere alla base del minore CTE osservato per il biocomposito, quando questo è analizzato lungo l'asse di deposizione del filamento stesso. Questo primo risultato è già di particolare importanza, in quanto si può osservare come l'aggiunta del rinforzo nella matrice di PLA ne incrementi leggermente la stabilità dimensionale se sottoposto a riscaldamento o in generale in condizioni di utilizzo sotto la temperatura di transizione vetrosa (T_g) del materiale.

Prove di trazione al dinamometro

Come accennato, mediante prove di trazione al dinamometro si è voluto valutare il comportamento di provini stampati 3D con tecnologia FDM lungo la direzione di stampa e lungo la direzione perpendicolare ad essa, in modo da valutare così le differenze tra proprietà meccaniche di provini di PLA puro rispetto allo stesso rinforzato con il *farinaccio*, e osservare se vi siano differenze così pronunciate nelle proprietà in funzione della direzione di stampa del manufatto, ovvero l'isotropia, come suggerito in precedenza. Le analisi sono state effettuate sottoponendo i campioni ad una velocità di deformazione costante e valutando in controllo di

Tabella 12: Dati relativi alle prove di trazione svolte al dinamometro per i provini stampati con PLA puro e PLA-farinaccio.

Sample	Modulus (GPa)	σ_{max} (Mpa)	σ_{break} (Mpa)	ϵ_{break} (%)
PLA 0°	0,624 ± 0,071	55,1 ± 5,5	54,5 ± 5,8	10,9 ± 0,4
PLA90°	0,609 ± 0,34	50,3 ± 4,1	48,0 ± 4,1	12,3 ± 1,6
PLA/farinaccio 0°	0,701 ± 0,028	28,5 ± 0,5	24,3 ± 0,8	10,7 ± 1,5
PLA/farinaccio 90°	0,755 ± 0,059	30,9 ± 3,7	27,9 ± 3,8	8,3 ± 1,0

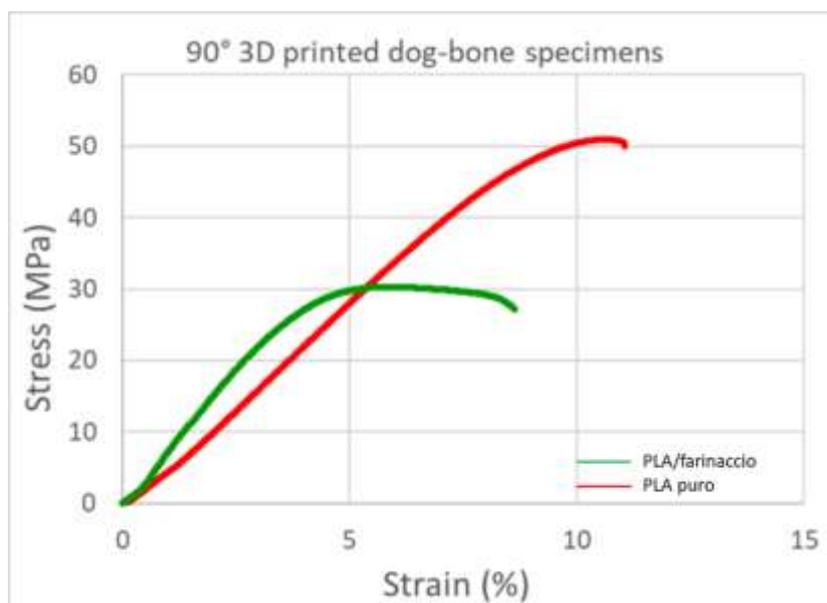


Figura 39: Grafico Stress/Strain relativo ai provini stampati a 90°.

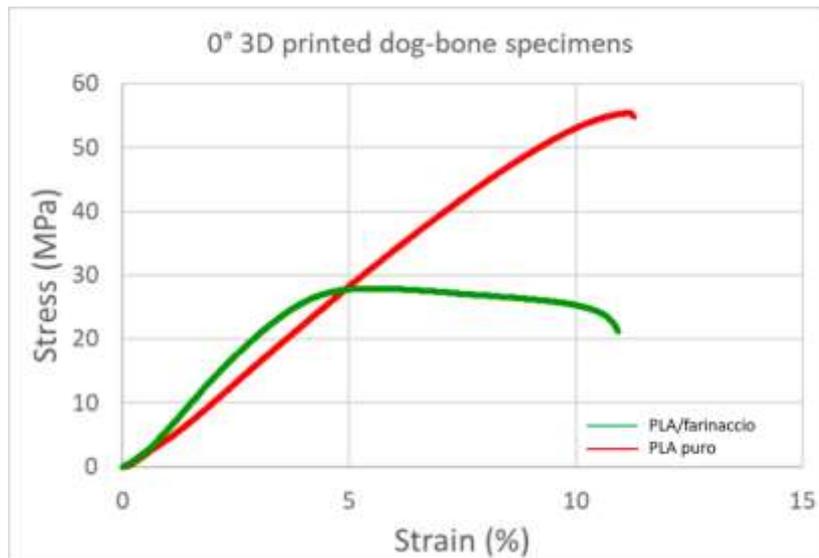


Figura 40: Grafico Stress/Strain relativo ai provini stampati a 0°.

deformazione il carico massimo sopportato dal campione e la deformazione massima raggiunta dallo stesso fino alla sua rottura. La norma ASTM D638 seguita per questa analisi è progettata per lo studio di materiali con comportamento fragile ed impone basse velocità di deformazione pari a 1 mm/min. Di seguito sono riportati i grafici relativi alle analisi sui campioni stampati in una direzione (0°) e in direzione perpendicolare ad essa (90°). I dati estrapolati riassunti in *Tabella 12* sono utili a comprendere le differenze tra i materiali stampati rispetto alle proprietà meccaniche che si sono volute studiare. Per la normalizzazione dei dati raccolti rispetto allo sforzo di trazione subito dal materiale e per valutare in maniera univoca la deformazione da esso subita, si sono utilizzati, rispettivamente, la superficie su cui agisce lo sforzo applicato (calcolata come base per altezza e misurata manualmente rispetto ad ogni provino analizzato) e la lunghezza iniziale del tratto utile del provino (normata e corrispondente a 7.62 mm). Ogni analisi è stata ripetuta anche in questo caso per tre volte per ogni materiale testato.

Dai grafici relativi alle prove di trazione dei provini di PLA puro e PLA-farinaccio rispettivamente in *Figura 39* e *Figura 40*, e dai dati riassunti in *Tabella 12*, si può osservare come il PLA rinforzato con il farinaccio nei provini stampati in laboratorio presenti un modulo elastico superiore rispetto agli stessi provini di PLA puro: questo è un primo risultato positivo, in quanto prova la maggior rigidità del materiale additivato rispetto al materiale puro. Essendo il modulo elastico il rapporto tra sforzo subito dal materiale e la deformazione che esso ha causato, il PLA additivato con farine biodegradabili derivanti dal settore agricolo a parità di sforzo applicato subirà una deformazione minore rispetto allo stesso PLA non additivato. Dai dati relativi ai provini stampati in direzione 0° analizzati in laboratorio si può osservare come si passi da un valore di 624 MPa per il PLA puro ad un valore di 701 MPa per il materiale

rinforzato con il farinaccio; anche per quanto riguarda i provini stampati a 90° rispetto ai primi si può osservare come si passi da un valore di 609 MPa per il PLA puro ad un valore di 755 MPa per il materiale rinforzato. Dai grafici riportati, infatti, si può osservare come la pendenza delle curve nel tratto costante crescente dei provini rinforzati sia in entrambi i casi (stampa a 0° e a 90°) maggiore rispetto agli stessi provini di PLA puro. Entrambi i risultati confermano il fatto che il PLA additivato con il farinaccio presenti una maggior rigidità e quindi subisca una minor deformazione a parità di sforzo applicato rispetto allo stesso polimero puro.

In seconda analisi, a riprova della prima osservazione effettuata dai dati raccolti, si può notare come i provini di PLA puro presentino un allungamento a rottura percentuale (deformazione percentuale a rottura) superiore rispetto ai provini analizzati costituiti da PLA-farinaccio. Questo secondo risultato conferma l'osservazione precedentemente effettuata: il polimero rinforzato, essendo più rigido grazie alle farine intercalate tra le proprie catene polimeriche, subisce una deformazione minore rispetto allo stesso polimero non additivato.

In *Tabella 12* sono riportati, inoltre, i valori di sforzo massimo e sforzo a rottura raggiunti dai materiali in fase di analisi: come si può osservare dai dati raccolti, nonostante il materiale rinforzato con il farinaccio subisca una deformazione minore a parità di sforzo, esso riesce a sopportare sforzi minori rispetto al PLA puro. In particolare, sia per i provini stampati a 0° che per quelli stampati a 90° si può osservare come vi sia un netto calo sia dello sforzo massimo raggiunto in fase di analisi, sia dello sforzo a rottura che raggiunge il materiale.

Osservando e confrontando i campioni stampati in direzioni differenti, si è potuto infine notare come la direzione di stampa influisca sui parametri intrinseci alla prova di trazione, agendo sullo sforzo a rottura del materiale, sullo sforzo massimo applicabile su di esso, e sull'allungamento a rottura percentuale da esso subito. Per quanto riguarda i campioni di PLA puro, si può osservare come i provini sopportino meglio i carichi applicati se stampati in direzione 0° rispetto alla direzione trasversale: come prevedibile, lungo la direzione della stampa si avranno quindi proprietà meccaniche migliori, dato evidenziato anche dalla minor deformazione percentuale a rottura subita dal materiale stampato a 0° rispetto a quello stampato a 90°. Per quanto riguarda i provini di materiale composito analizzati, si può osservare dai dati raccolti come in questo caso la tendenza sia opposta, presentando i provini stampati a 90° proprietà superiori rispetto a quelli stampati a 0°: questo particolare risultato è probabilmente dovuto all'azione del rinforzo all'interno della matrice polimerica, nonché all'adesione interstrato superiore raggiunta con l'ausilio del rinforzante.

Parallelamente alle prove di trazione effettuate al dinamometro, si sono svolte analisi dinamico meccaniche in trazione, per valutare il comportamento meccanico e le differenze tra i materiali utilizzati in rampa di riscaldamento.

Analisi DMA in trazione

Mediante analisi dinamico meccaniche in trazione si è voluto studiare e confrontare il comportamento in trazione e le proprietà viscoelastiche dei diversi materiali presi in esame. Anche in questo caso, come nei casi precedentemente citati di analisi DMA, i provini sono stati preliminarmente dimensionati in modo da garantire un confronto univoco tra i campioni analizzati. Come si può osservare dai dati raccolti e riassunti in *Tabella 13* relativi al comportamento in analisi dei materiali considerati, il cui grafico è illustrato in *Figura 41*, non vi è particolare differenza per quanto riguarda la temperatura di onset di caduta del modulo (58°C). Questo risultato denota un aspetto importante: oltre alle osservazioni fatte

Tabella 13: Confronto dati relativi alle analisi DMA eseguite sui provini di PLA puro e PLA-farinaccio.

SAMPLE	ONSET (°C)	Modulo a 30°C (MPa)
Pure PLA	57,7 ± 0,6	2271 ± 129
PLA/farinaccio	58 ± 2	1643 ± 126

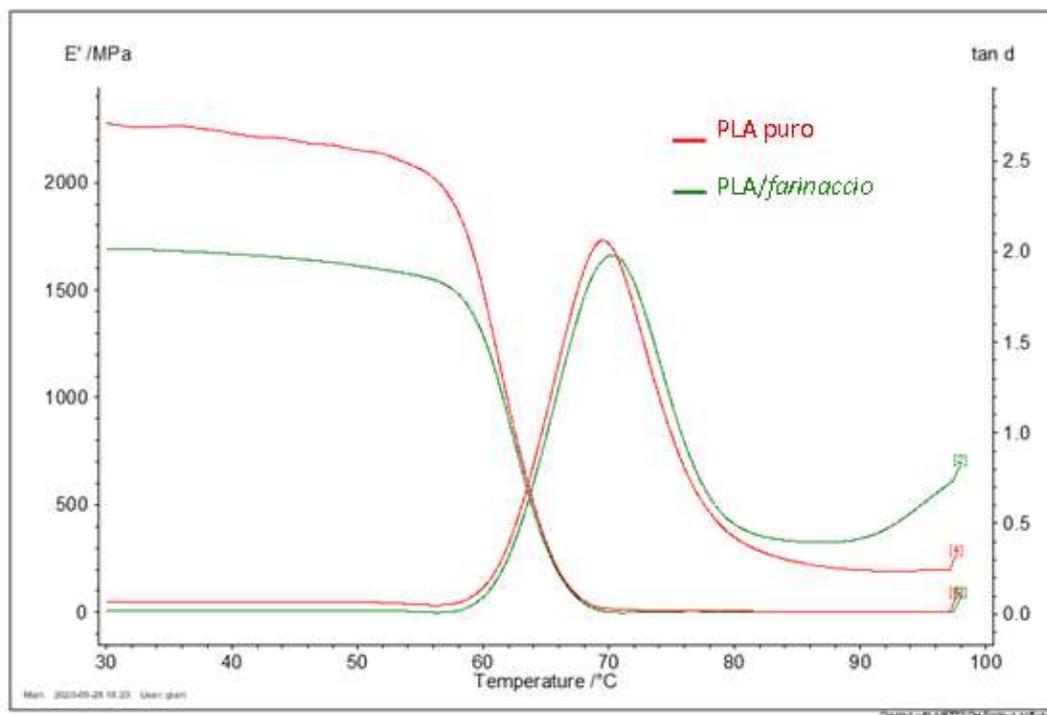


Figura 41: Confronto curve provini relative alle analisi DMA effettuate.

precedentemente sugli aspetti migliorativi che ha il rinforzante sulla matrice polimerica per quanto riguarda proprietà come la stabilità dimensionale, esso è in grado di mantenere proprietà (come in questo caso l'*onset* di caduta del modulo elastico) inalterate, senza intaccarne le caratteristiche negativamente. Anche per quanto riguarda il $\tan \delta$, infatti, come si può osservare dal grafico di *Figura 41*, non vi sono differenze sostanziali negli effetti di smorzamento propri dei materiali confrontati in analisi.

Nonostante la caratteristica appena citata non subisca variazioni nel confronto tra PLA puro e lo stesso rinforzato con le farine, osservando i dati di *Tabella 13* relativi alle curve del grafico di *Figura 41* si può notare come invece il modulo elastico conservativo, valutato anche in questo caso ad una temperatura di 30°C in modo da valutarlo prima della temperatura di transizione vetrosa del polimero (T_g), subisca una variazione negativa passando da PLA puro a materiale composito: in particolare, dai dati raccolti si può osservare come i provini stampati di PLA puro presentino un modulo conservativo di 2270 MPa, mentre gli stessi provini costituiti da PLA-farinaccio presentino un modulo di 1640 MPa. Questo risultato, leggermente in contrasto con i risultati ottenuti in precedenza dalle prove di trazione effettuate sugli ossi di cane stampati, è sinonimo della minor rigidità posseduta dal materiale composito rispetto al PLA puro per provini stampati 3D. Questa caratteristica evidenziata dalle analisi effettuate potrebbe essere dovuta alla presenza di un numero maggiore di vuoti o difetti all'interno del materiale composito stampato, che contenendo un rinforzo particellare presenterà comunque minor omogeneità rispetto allo stampato composto da PLA puro, mostrando quindi anche se sottoposto a sollecitazioni minime a temperatura ambiente un modulo conservativo inferiore.

Nell'ottica della produzione di un materiale composito, quindi costituito non più solo da PLA ma anche da un 10% di farinaccio, questa percentuale di riempitivo a basso costo permette di abbassare il contenuto di PLA utilizzato nella produzione di manufatti finiti mantenendo quasi inalterate le proprietà del polimero. Grazie a questo aspetto, si può pensare di produrre lo stesso tipo di manufatti in materiale polimerico prodotti allo stato dell'arte attuale riducendo i costi di produzione e commercializzazione con il solo utilizzo di farine di scarto come additivo, "diluendo" il contenuto di PLA presente all'interno del materiale finito.

Una volta analizzati i provini e ottenuti i risultati sopra riportati, si è proceduto alla ricerca sperimentale delle condizioni ottimali di *annealing* da applicare ai provini stampati nel tentativo di aumentarne la cristallinità e conseguentemente le proprietà meccaniche.

3.4. Studio di ricottura (*Annealing*):

Con lo scopo di incrementarne le proprietà meccaniche degli stampati (caratteristiche direttamente correlate al grado di cristallinità dei materiali) si è proceduto all'esecuzione di prove di *annealing* volte ad individuare le condizioni ottimali per tale trattamento, da sottoporre poi in fase successiva a provini stampati mediante tecnologia FDM. L'*annealing* (o ricottura in italiano) è un processo che consiste nell'aumentare la cristallinità di un materiale per migliorare le proprietà meccaniche, come la resistenza a trazione. È una procedura ben nota quando si creano parti in metallo o in plastica tramite tecnologia di stampaggio ad iniezione, mentre per la stampa 3D è ancora poco utilizzata, anche se comunque applicabile. La maggior parte dei materiali per stampa 3D comunemente usati sono costituiti da polimeri semi-cristallini (parzialmente ordinati). Le strutture cristalline interne al polimero garantiranno caratteristiche quali la rigidità e la minor deformazione se sottoposto a sollecitazione, mentre le zone amorphe saranno responsabili del comportamento più elastico e flessibile esibito dal materiale. Poiché un manufatto stampato in 3D è per lo più costituito da fase amorfa, in quanto uscente da un ugello riscaldato che viene rapidamente raffreddato sul piatto di deposizione fino a temperatura ambiente, la sua resistenza al calore, la resistenza alla trazione, e quindi più in generale le proprietà meccaniche risultano essere inferiori rispetto ai materiali cristallini. Partendo da questi presupposti e avendo analizzato i provini stampati dal punto di vista delle proprietà termiche e meccaniche, che dimostravano come la presenza del rinforzo particellare avesse un'azione nucleante sul PLA, si è voluto studiare quale fosse il trattamento di ricottura ottimale da poter applicare in fase di post-produzione ai manufatti stampati: in particolare, si sono volute combinare analisi DSC e DMA per 6 condizioni diverse di ricottura, utilizzando tempi e temperature differenti. Le condizioni di *annealing* possono essere così riassunte come illustrato in *Tabella 14*.

Le diverse condizioni illustrate in *Tabella 14* sono state adottate per entrambi i materiali presi in considerazione nell'applicazione FDM, ovvero sia per i provini costituiti da PLA puro, sia

Tabella 14: Condizioni di annealing testate per i provini stampati di PLA puro e PLA-farinaccio.

SAMPLE	Temperature (°C)	Time (h)
1	75	1
2	75	2
3	95	1
4	95	2
5	115	1
6	115	2

per gli stessi costituiti dal materiale bio-composito PLA-farinaccio. Grazie ai risultati ottenuti dalle analisi calorimetriche a scansione differenziale (DSC) e dinamico meccaniche (DMA) sui provini ricotti, è stato possibile individuare le condizioni ottimali di ricottura per poter migliorare le proprietà cristalline e meccaniche di manufatti stampati in 3D costituiti dai materiali studiati.

In prima analisi, come evidente anche dall'immagine di *Figura 42*, la ricottura di provini di PLA puro ha provocato ai campioni inizialmente analizzati deformazioni e ripiegamenti (fenomeno analogo al *warping* in fase di stampa, ma applicato ad un trattamento termico), dovuto allo sviluppo della fase cristallina che provoca la contrazione anisotropa del materiale. Le catene polimeriche, infatti, una volta superata la T_g del materiale, essendo libere di ruotare e muoversi tendono a tornare in conformazione "*random coil*", la più termodinamicamente stabile poiché ad entropia maggiore. Questo aspetto (negativo in quanto di difficile previsione nell'ottica di produrre manufatti ricotti di oggetti stampati costituiti da questo materiale) può essere superato mediante l'applicazione di un leggero carico sulla superficie del provino, che contrasti le variazioni subite in fase di mantenimento tra la temperatura di transizione vetrosa (T_g) e la temperatura di fusione (T_m) del materiale. Inoltre, si è osservato come questo fenomeno non si verifici invece nei provini costituiti dal materiale composito oggetto di studio, prova del fatto che il rinforzo rappresenti comunque un ostacolo al movimento delle catene macromolecolari del polimero e alla loro preliminare eccessiva orientazione in fase di deposizione.



Figura 42: Immagine relativa ad un provino per analisi termiche ricotto costituito da PLA puro.

Mediante analisi calorimetriche a scansione differenziale (DSC) si è voluto studiare come le varie condizioni di ricottura alla quale sono stati sottoposti i provini influenzassero le proprietà

cristalline sia del PLA puro sia del composito PLA-farinaccio; in particolare, grazie a questo tipo di analisi si sono potuti confrontare gli integrali delle curve relativi alle zone di fusione e cristallizzazione, ed estrapolarne il grado di cristallinità posseduto da ciascun campione. Di seguito in *Tabella 15* sono riportati i valori di grado di cristallinità relativi ai campioni ricotti di PLA puro, mentre in *Tabella 16* sono riassunti gli stessi valori relativi al materiale composito PLA-farinaccio.

Tabella 15: Grado di cristallinità dei provini ricotti di PLA puro.

	75°C	95°C	115°C
1 h	4%	42%	40%
2 h	4%	42%	40%

Tabella 16: Grado di cristallinità dei provini ricotti di PLA-farinaccio.

	75°C	95°C	115°C
1 h	1%	36%	37%
2 h	10%	40%	43%

Come si può osservare dai valori riportati in *Tabella 15* relativamente ai campioni analizzati di PLA puro, la temperatura possiede un ruolo fondamentale nel raggiungimento di una maggior cristallinità: mantenendo il campione di PLA puro tra la sua temperatura di transizione vetrosa (T_g) e la sua temperatura di fusione (T_m) alla temperatura di 95°C si può osservare come i campioni analizzati raggiungano il massimo di cristallinità, valore molto superiore rispetto a quello degli stessi campioni non ricotti o ricotti a temperature inferiori. Per quanto riguarda gli stampati di PLA puro, infatti, il grado di cristallinità raggiunge un 42% se il campione viene mantenuto ad una temperatura di 95°C, mentre se riscaldato a 75°C si è verificato avere solo il 4% di cristallinità. Mentre come visto la temperatura ha un ruolo chiave sotto questo aspetto, il tempo invece si è osservato non influisce sul grado di cristallinità relativo agli stampati: come si può osservare da *Tabella 15*, infatti, il mantenimento dei campioni in stufa per 1 h o 2 h alle stesse temperature non comporta una variazione nella cristallinità da loro posseduta.

Per quanto riguarda invece i provini ricotti analizzati costituiti dal materiale composito PLA-farinaccio, come si può osservare dai dati riportati in *Tabella 16*, entrambi i parametri (temperatura e tempo) hanno avuto un ruolo fondamentale nel raggiungimento del massimo grado di cristallinità. Prendendo in considerazione la temperatura, in linea generale, all'aumentare della temperatura di ricottura il grado di cristallinità risulta aumentare. Anche per

quanto riguarda il tempo si può fare la stessa osservazione, in quanto come osservabile concedendo al campione 2 h anziché 1 h in fase di ricottura si riesce a raggiungere un grado di cristallinità più elevato. Questa minima differenza tra materiale rinforzato e PLA puro può essere dovuta proprio al rinforzo particellare aggiunto, che essendo intercalato all'interno delle catene polimeriche ostacola anche a temperature crescenti il riordinamento molecolare del polimero, necessitando per raggiungere cristallinità elevate quindi di un tempo maggiore.

Dai dati raccolti e dalle osservazioni precedentemente effettuate relativamente alla cristallinità raggiunta dai provini ricotti caratterizzati, in prima analisi si è ipotizzata come condizione migliore di ricottura il trattamento dei campioni ad una temperatura di 115°C (temperatura, tra quelle testate, più vicina alla temperatura di picco di cristallizzazione del PLA), e il mantenimento del campione per 2 h.

Mediante analisi dinamico meccaniche (DMA), parallelamente alle analisi DSC effettuate, si sono volute valutare le differenze tra i provini non ricotti rispetto ai provini degli stessi materiali ricotti, nonché osservare come il trattamento di *annealing* influisse sulle proprietà dinamico-meccaniche.

Tabella 17: Valori relativi all'onset di degradazione e al modulo a 30°C dei materiali analizzati post-annealing.

SAMPLE	ONSET (°C)	Modulo a 30°C (MPa)
PLA Anneal 75 1h	56	2242
PLA Anneal 75 2h	56	2198
PLA Anneal 95 1h	58	2356
PLA Anneal 95 2h	59	2425
PLA Anneal 115 1h	59	2208
PLA Anneal 115 2h	62	2574
PLA-Farinaccio Anneal 75 1h	55	1626
PLA-Farinaccio Anneal 75 2h	55	1611
PLA-Farinaccio Anneal 95 1h	56	1672
PLA-Farinaccio Anneal 95 2h	59	1698
PLA-Farinaccio Anneal 115 1h	53	1585
PLA-Farinaccio Anneal 115 2h	58	1771

In *Tabella 17* sono riportati i dati raccolti relativi ai campioni ricotti dei provini costituiti da PLA puro e dal materiale composito PLA-farinaccio. In prima analisi si può osservare come all'aumentare delle temperature e dei tempi di *annealing* al quale sono stati sottoposti i campioni, il modulo conservativo valutato attorno a temperatura ambiente aumenti progressivamente: questo primo risultato può essere riconducibile all'aumento di cristallinità

verificato anche dalle analisi calorimetriche parallelamente effettuate. Aumentando le temperature e i tempi di ricottura, pur mantenendosi sempre tra la temperatura di transizione vetrosa (T_g) e la temperatura di fusione (T_m) del polimero, si è osservato come il grado di cristallinità aumenti, portando al raggiungimento di una rigidità in linea generale superiore. Secondo i dati riportati in *Tabella 17*, infatti, si può notare come per i provini ricotti di PLA puro si passi da un modulo di 2242 MPa per tempi e temperature di ricottura basse (mantenimento per 1 h a 75°C) ad un modulo di 2574 MPa per tempi e temperature di ricottura più elevate (mantenimento per 2 h a 115°C). I risultati osservati per i provini di PLA puro si possono riscontrare anche per i provini costituiti da PLA-farinaccio: in particolare, anche in questo caso si può notare come si passi da un modulo di 1626 MPa per tempi e temperature di ricottura basse (mantenimento per 1 h a 75°C) ad un modulo di 1771 MPa per tempi e temperature di ricottura più elevate (mantenimento per 2 h a 115°C). I valori ottenuti, come si può osservare dal confronto con i dati di *Tabella 13*, risultano essere incrementati rispetto agli stessi ottenuti per provini non sottoposti a trattamenti di ricottura, a conferma delle proprietà meccaniche superiori che i provini riescono a raggiungere grazie a tale trattamento termico.

Anche per quanto riguarda l'*onset* di caduta del modulo dei provini analizzati si possono compiere le stesse osservazioni: in particolare, in linea generale, si può notare dai dati di *Tabella 17* come all'aumentare dei tempi e delle temperature di ricottura alla quale sono stati sottoposti i provini l'ONSET di caduta del modulo conservativo aumenti progressivamente. Per i provini ricotti di PLA puro si può osservare come da un *onset* di 56°C per condizioni blande di ricottura (mantenimento per 1 h a 75°C) si passi ad avere un *onset* di 62°C per condizioni di ricottura più spinte (mantenimento per 2 h a 115°C). Questi risultati si sono riscontrati anche per quanto riguarda i provini costituiti da PLA-farinaccio, in quanto (come osservabile dai dati raccolti in *Tabella 17*) si passa da un *onset* di 55°C per condizioni di ricottura blande ad un *onset* di 58°C per condizioni di ricottura più spinte.

Questi due importanti risultati estrapolati dai dati raccolti dalle analisi dinamico meccaniche relativamente alle condizioni ottimali di *annealing* ricercate hanno confermato le scelte ipotizzate dopo le analisi calorimetriche differenziali a scansione effettuate: in particolare, si è potuto osservare come aumentando progressivamente tempi e temperature di ricottura i provini riuscissero a raggiungere una cristallinità maggiore, nonché una stabilità termica e proprietà meccaniche superiori. Le condizioni ottimali di *annealing* individuate per studi successivi corrispondono quindi al mantenimento dei campioni (compositi e/o puramente polimerici a matrice PLA) ad una temperatura di 115°C per un tempo di 2 h.

4. Strumenti e metodi sperimentali:

Materiali:

Il PLA utilizzato è stato progettato per applicazioni di stampa 3D e commercialmente prende il nome di PLA Ingeo™4043D (NatureWorks, USA). Gli scarti derivanti dal processo di produzione della farina sono stati gentilmente concessi da Molino Pivetti S.p.A.. Sono state ricevute tre frazioni distinte (*farinaccio*, *tritello* e *cruschello*) delle quali due sono state utilizzate come bio-riempitivo (*farinaccio* e *tritello*).

Produzione dei filamenti

Per la produzione dei filamenti di PLA per stampa 3D sono state necessarie due estrusioni successive (come analizzato precedentemente) con l'ausilio di due estrusori differenti (il primo bi-vite, il secondo mono-vite).



Figura 43: Estrusore bi-vite e pellettizzatore successivo impiegati nel processo di formatura dei filamenti.

Dopo aver essiccato i pellet di PLA e le farine derivanti dal settore agricolo in stufa a 70°C per 1 h si è proceduto alla prima estrusione coinvolta nel processo di formatura del filamento. L'estrusore bi-vite Process 11 (ThermoFischer, USA) è stato utilizzato impostando un profilo di temperatura della barra di estrusione 175-180-180-185-185-185-170-150°C, e la velocità della vite a 140 rpm. Impostando le due tramogge di alimentazione a diverse velocità di alimentazione (Feeder 1 per alimentazione PLA: 4 rpm; Feeder 2 per alimentazione rinforzo: 2 rpm) si è riusciti ad ottenere la composizione desiderata del filamento bio-composito (10%). Successivamente il filamento è stato convogliato direttamente nel pellettizzatore con il quale vengono riformati i pellet di materiale.



Figura 44: Estrusore mono-vite utilizzato nella produzione dei filamenti.

Una volta ottenuti i pellet si è proceduto alla seconda estrusione, volta ad ottenere un filamento di diametro costante per applicazione in stampa 3D. Grazie all'estrusore mono-vite Advanced 4.0 (3Devo, Olanda) illustrato in *Figura 44*, è stato ottenuto il filamento per stampa 3D impostando parametri quali la temperatura (profilo di temperatura della barra di estrusione: 170-175-170-165°C), la velocità della vite (5 rpm), il diametro desiderato del filamento (1.75 mm).

Stampa 3D



Figura 45: Stampante 3D utilizzata in laboratorio.

Tabella 18: Parametri utilizzati in fase di stampa 3D.

Infill	100%
Temperatura di estrusione	230°C
Temperatura del piatto	60°C
Velocità di stampa	10 mm/s
Altezza dei layer	0.2 mm

La stampante 3D utilizzata (illustrata in *Figura 45*) è una Mustang M400 (Vepram, Italia). Grazie ad essa è stata possibile la realizzazione di provini osso di cane per le prove di trazione eseguite (norma ASTM D638, TYPE V), di provini per le caratterizzazioni meccaniche DMA (25x4.50x2.75 mm) e di provini per la determinazione del CTE (30x4.30x2 mm). Grazie ai software di disegno CAD (Inventor) e di *slicing* (Simplify3D) utilizzati è stato possibile regolare una serie di parametri illustrati in *Tabella 18*.

Caratterizzazioni dei materiali

Dopo aver realizzato filamenti e provini stampati 3D dei materiali presi in considerazione si è proceduto alla caratterizzazione termica e meccanica di essi. Oltre a ciò, sono state eseguite analisi spettroscopiche e microscopiche del materiale utilizzato come bio-riempitivo.

Per la caratterizzazione spettroscopica delle farine derivanti dal settore agricolo utilizzate per l'ottenimento del materiale composito 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 successivamente è stata effettuata la misura posizionando il campione di farine sul cristallo ed eseguendo l'analisi con 64 scan. Per l'analisi morfologica del rinforzo costituente il materiale composito è stato invece utilizzato un microscopio ottico (Zeiss, USA) con ingrandimento 5X.

Per caratterizzare le proprietà termo-degradative dei materiali sono state eseguite analisi termogravimetriche con l'ausilio di una TGA modello Q600 (TA Instrument, USA), illustrata in *Figura 46*. Invece, per valutare il contenuto di umidità delle farine utilizzate è stata eseguita una rampa di temperatura da temperatura ambiente fino a 115°C con velocità 10 °C/min, e un mantenimento a tale temperatura con isoterma per 60 min. Per le analisi degradative effettuate invece si è proceduto ad un riscaldamento con velocità 20°C/min da temperatura ambiente fino a 600°C in atmosfera inerte (N₂), seguito da un'isoterma di 10 min a 600°C in atmosfera ossidativa (N₂/O₂). I singoli campioni sono stati inseriti in un crogiolo di platino posto all'interno della termobilancia insieme al crogiolo di riferimento.



Figura 46: TGA Q600 utilizzata in laboratorio.

Per la caratterizzazione termica dei materiali sono state svolte analisi calorimetriche a scansione differenziale DSC mediante uno strumento DSC modello Q2000 (TA instrument, USA), illustrato in *Figura 47*, collegato al sistema di raffreddamento RCS. Tutti i campioni analizzati sono stati sottoposti ad un primo riscaldamento da 0°C a 200°C con velocità 20°C/min in atmosfera inerte, seguito da un raffreddamento da 200°C a 0°C con velocità 20°C/min, per poi essere sottoposti ad un secondo ed ultimo riscaldamento sempre da 0°C a 200°C con velocità 20°C/min. Per quanto riguarda le valutazioni sul C_p effettuate con l'ausilio di tale DSC, le analisi sono state svolte in un range di temperatura inferiore, da 10°C a 50°C con velocità 10°C/min. Preventivamente all'analisi è stata effettuata una calibrazione della costante di cella dello strumento DSC Q2000 utilizzando un provino standard di zaffiro. Le analisi sono state eseguite su una quantità di campione pari a 3-4 mg, pesata mediante bilancia analitica e posta all'interno di un pan di alluminio chiuso, caricato nel porta-campioni interno allo strumento,



Figura 47: DSC Q2000 utilizzata in laboratorio.

dove un autocampionatore lo preleva e lo posiziona all'interno della cella d'analisi insieme al pan di riferimento.



Figura 48: DMA Q800 utilizzata in laboratorio.

Le analisi sulle proprietà termo-meccaniche dei provini oggetto di studio sono state eseguite con l'analizzatore dinamico meccanico Artemis 242E (Netzsch, Germania) illustrato in *Figura 48*, utilizzando la geometria di sollecitazione in trazione (*tension*), mantenendo un tratto utile pari a 10 mm. Per tutte le analisi eseguite sui provini stampati sono stati prodotti campioni mediante tecnologia FDM dimensionati secondo la norma ASTM D5026. Le prove sono state condotte in controllo misto in rampa di temperatura fino a 100°C, con una velocità di riscaldamento di 3 °C/min. Per le analisi è stata impostata una frequenza di 1 Hz e una forza dinamica corrispondente a 5.00 N, impostando il rapporto tra forza dinamica e statica a 1.1. Per garantire che il campione sia mantenuto in tensione durante l'analisi è stato applicato una lieve forza statica aggiuntiva pari a 0.1 N, mentre la deformazione massima impostata è risultata essere 50.0 μm . I campioni sono stati tutti precedentemente dimensionati grazie all'ausilio di un calibro digitale.

Il coefficiente di espansione termica (CTE) dei provini analizzati è stata eseguita mediante DMA Artemis 242E previa correzione dello strumento in modalità TMA: grazie a questa correzione, impostando infatti la forza a zero, il probe sarà in grado di valutare variazioni dimensionali dei campioni dovute al solo effetto della temperatura. La geometria utilizzata corrisponde sempre a quella in tensione utilizzata nelle prove dinamico-meccaniche e i campioni sono stati sottoposti ad un riscaldamento da temperatura ambiente fino a 100°C con velocità di riscaldamento di 3 °C/min, valutando il conseguente spostamento del probe (dL). La derivata dL/dT rapportata alla lunghezza del tratto utile (L_0) corrisponde al coefficiente di espansione termica del materiale (α). Per la calibrazione in modalità TMA dello strumento è

stato utilizzato un campione metallico standard. I campioni analizzati sono stati anche in questo caso precedentemente dimensionati mediante calibro digitale.



Figura 49: Dinamometro per prove di trazione utilizzato in laboratorio.

Le proprietà meccaniche dei provini stampati 3D (ossi di cane) sono state valutate mediante un dinamometro Remet TC10 come quello di *Figura 49*, con l'utilizzo di una cella di carico da 1 kN e impostando una velocità di spostamento della traversa (deformazione del campione) di 1 mm/min, in controllo di deformazione. Il dimensionamento dei provini e i parametri strumentali di analisi sono stati scelti rispettando la norma ASTM D638 TYPE V, e i dati presi in considerazione sono stati normalizzati in funzione della sezione del campione (per quanto riguarda lo sforzo) e della lunghezza iniziale del campione (per quanto riguarda la deformazione da esso subita), valutando in conclusione il modulo elastico, lo sforzo massimo e a rottura e deformazione percentuale a rottura dei provini esaminati. Anche in questo caso, i campioni sono stati preliminarmente dimensionati con l'ausilio di un calibro digitale per ottenere risultati confrontabili.

5. Conclusioni:

Il lavoro di ricerca riportato all'interno di questo elaborato è stato svolto allo scopo di produrre e caratterizzare oggetti costituiti da un materiale bio-composito innovativo, composto da una matrice di PLA ed un bio-riempitivo costituito da scarti di processo di produzione della farina, materiale in grado di essere al 100% biodegradabile e biocompatibile per applicazioni di diverso tipo.

Si è proceduto inizialmente con la produzione di filamenti: in particolare, grazie a due estrusioni successive (la prima mediante un estrusore bi-vite, la seconda mediante un estrusore mono-vite) è stato possibile ottenere un filamento di diametro costante (1.75mm) utile per applicazioni di stampa 3D. Sono state effettuate poi analisi DMA e DSC per caratterizzare i filamenti prodotti. Dai dati raccolti, si può osservare come il bio-riempitivo utilizzato nel *compounding* funga da agente nucleante nei confronti della matrice polimerica grazie all'aumento dell'entalpia di cristallizzazione del materiale bio-composito rispetto a quella riferita al PLA puro di circa (da circa 6 J/g per il PLA puro si passa infatti a 29 J/g per quanto riguarda il bio-composito). Dalla determinazione della capacità termica del materiale (C_p) è stato riscontrato che l'aggiunta del bio-riempimento porta ad una lieve diminuzione di tale proprietà. Dalla caratterizzazione meccanica del filamento si nota un lieve decremento di E' , probabilmente dovuto ad una minore orientazione del polimero nel filamento a causa della presenza del riempimento, che comunque non ne preclude possibili applicazioni future.

È stato poi anche osservato il comportamento in fase di stampa 3D di tale materiale composito, e sono stati stampati provini per analisi CTE, prove di trazione al dinamometro e per analisi DMA. Dai dati raccolti dalle analisi CTE si è potuto constatare come questo materiale composito possieda un coefficiente di espansione termico leggermente minore rispetto ai provini analizzati di PLA puro, garantendo quindi maggior stabilità dimensionale in fase di impiego di manufatti così costituiti. Dalle analisi DMA, come visto per i filamenti, si è riscontrato una lieve diminuzione del modulo E' , che può essere dovuto alla presenza seppur minima di vuoti all'interno dello stampato. Dalle prove di trazione eseguite sui provini stampati 3D si è potuto osservare un leggero aumento della rigidità del materiale nella fase iniziale di analisi, seguito da una diminuzione di resistenza a trazione e a rottura del materiale stesso, probabilmente anch'essi dovuti alla maggior presenza di vuoti all'interno del materiale composito stampato rispetto agli stampati di PLA puro.

Sono state eseguiti, infine, studi su processi di ricottura per poter valutare le condizioni ottimali da sottoporre ai campioni per aumentarne il grado di cristallinità e di conseguenza le proprietà meccaniche. Le condizioni di *annealing* sono state valutate combinando i risultati relativi alle analisi DSC e DMA sui campioni ricotti, testando 6 condizioni differenti. I risultati ottenuti dalle prove di *annealing* hanno dimostrato come le condizioni ottimali per tale trattamento termico corrispondano al mantenimento in stufa per 2 h dei campioni a 115°C. In queste condizioni si è potuto notare nei materiali analizzati il raggiungimento del massimo grado di cristallinità raggiungibile per questo tipo di materiale (43%).

Lo studio condotto e questo elaborato si pongono quindi come punto di partenza nello studio di materiali bio-compositi a base di PLA e scarti di lavorazione delle farine, nell'ottica di un utilizzo sostenibile di prodotti di scarto derivanti dal settore agricolo (materia prima di seconda generazione) e di un abbassamento dei costi dei manufatti finiti. Saranno necessari ulteriori studi per testare le proprietà cristalline e meccaniche di manufatti compositi sottoposti alle condizioni di *annealing* individuate, nonché uno studio completo relativo alla possibilità di compatibilizzazione tra matrice e rinforzo per migliorarne le proprietà risultanti.

Bibliografia e sitografia:

1. https://it.wikipedia.org/wiki/Materie_plastiche;
2. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/composite-market-200051282>;
3. <https://www.imast.biz/images/report.pdf>;
4. V.H. Sangeetha, Harekrishna Deka, T.O. Varghese, S.K. Nayak. State of the Art and Future Prospectives of Poly(Lactic Acid) Based Blends and Composites;
5. Natureworks. Sheet Extrusion Processing Guide, Natureworks LLC, Minnetonka (2005);
6. Natureworks. PLA Injection Molding Guide for 3051D, Natureworks LLC, Minnetonka, MN (2006);
7. R. Auras, B. Harte, and S. Selke, *Macromol. Biosci.*, 4, 835 (2004);
8. http://dida.fausser.edu/dispro/carbonar/I_materiali/compositi.html
9. Ki-Wook Kim, Byoung-Ho Lee, Hyun-Joong Kim, Klanarong Sriroth, John R. Dorgan. Thermal and mechanical properties of cassava and pineapple flours-filled PLA bio-composites (2011);
10. Kalpakjian, S. & Schmid, S. *Manufacturing engineering and technology (5th ed.)*. Prentice Hall (2006).
11. Groth, C., Graham, J. W. & Redmond, W. R. Three-Dimensional Printing Technology. XLVIII, 475–485 (2014).
12. Calignano, F. *et al.* Overview on additive manufacturing technologies. *Proc. IEEE* 105, 593–612 (2017);
13. https://it.wikipedia.org/wiki/Modellazione_a_deposizione_fusa;
14. 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);
15. Comb, J. W., Priedeman, W. R. & Turley, P. W. FDM Technology Process Improvements. *Proc. Solid Free. Fabr. Symp.* 42–49 (1994);
16. 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);
17. Guerrero-De-Mier, A., Espinosa, M. M. & Domínguez, M. Bricking: A New Slicing Method to Reduce Warping. *Procedia Eng.* 132, 126–131 (2015);

18. 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);
19. 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);
20. 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);
21. Slic3r Manual – Print Settings. <https://manual.slic3r.org/expert-mode/print-settings>;
22. Ad van Wijk, Iris van Wijk: 3d Printing with biomaterials, Towards a sustainable and circular economy (2015);
23. X. Tian, T. Liu, C. Yang, Q. Wang, D. Li: Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites (2016);
24. Y. Song, Y. Li, W. Song, K. Yee, K.-Y. Lee, V.L. Tagarielli: Measurements of the mechanical response of unidirectional 3Dprinted PLA (2017);
25. R.T.L. Ferreira, I.C. Amatte, T.A. Dutra, D. Burger: Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers (2017);
26. I. Antoniac, D. Popescu, A. Zapciu, A. Antoniac, F. Miculescu, H. Moldovan: Magnesium Filled Polylactic Acid (PLA) Material for Filament Based 3D Printing (2019);
27. T.F. Abbas, F.M. Othman, H.B. Ali: Influence of Layer Thickness on Impact Property of 3D-Printed PLA (2018);
28. Y. Tao, H. Wang, Z. Li, P. Li, S. Q. Shi: Development and Application of Wood Flour-Filled Polylactic Acid Composite Filament for 3D Printing (2017);
29. <https://www.plasticportal.eu/en/cenove-reporty>;
30. <https://www.smart-trash-eduformat.com/pla-produzione>;
31. A. Marti, J. E. Bock, M. A. Pagani, B. Ismail, K. Seetharaman: Structural characterization of proteins in wheat flour doughs enriched with intermediate wheatgrass (*Thinopyrum intermedium*) flour (2015).