
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

Studio di compositi per stampa 3D a matrice
termoplastica rinforzati con fibre di carbonio
riciclate

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Emilio Simone Favazza

RELATORE

Prof.ssa Tiziana Benelli

CORRELATORE

Prof.ssa Laura Mazzocchetti

Dott. Niccolò Giani

Prof. Francesco Picchioni

Anno Accademico 2019-2020

INDICE

1	INTRODUZIONE	1
1.1	ADDITIVE MANUFACTURING	1
1.1.1	FUSED DEPOSITION MODELLING	3
1.2	MATERIALI PER L'ADDITIVE MANUFACTURING	6
1.2.1	IL PLA	7
1.2.2	IL POLIPROPILENE	11
1.3	MATERIALI COMPOSITI	17
1.3.1	COMPOSITI PER L'ADDITIVE MANUFACTURING	22
2	SCOPO DELLA TESI	26
3	RISULTATI E DISCUSSIONE	27
3.1	STUDIO DI COMPOSITI A MATRICE ACIDO POLILATTICO RINFORZATI CON FIBRE DI CARBONIO	27
3.1.1	CARATTERIZZAZIONE STAMPATI COMPOSITI A MATRICE ACIDO POLILATTICO RINFORZATI CON FIBRE DI CARBONIO	29
3.2	STUDIO DI COMPOSITI A MATRICE POLIPROPILENE RINFORZATI CON FIBRE DI CARBONIO	43
4	CONCLUSIONI	49
5	PROCEDURA SPERIMENTALE	50
6	BIBLIOGRAFIA	53

1 INTRODUZIONE

1.1 ADDITIVE MANUFACTURING

L' *additive manufacturing* è una tecnica che prevede la creazione di oggetti tridimensionali attraverso la deposizione di strati successivi di materiale polimerico¹. In principio questa tecnica veniva utilizzata per la creazione di modelli non destinati ad un'applicazione funzionale ma al solo scopo dimostrativo (prototipazione). Si possono evidenziare due macrocategorie di tecniche di *additive manufacturing* a seconda della tipologia di polimeri utilizzati: tecniche che utilizzano polimeri termoindurenti e tecniche che utilizzano polimeri termoplastici. Le matrici termoindurenti, inizialmente sottoforma di precursori liquidi, tramite l'azione di luce o calore e/o agenti reticolanti danno reazioni di reticolazione che portano all'ottenimento di un substrato solido infusibile ed insolubile. I polimeri termoplastici possono essere lavorati una volta riscaldati in quanto riescono a fluire attraverso un ugello per poter essere depositati secondo la geometria desiderata. Il successivo raffreddamento porterà alla formazione di uno strato solido. Le varie tecniche di *additive manufacturing* sono accumulate da diversi step che precedono l'ottenimento dell'oggetto finale (*Figura 1*). Il primo passo consiste nella progettazione di un modello 3D digitale in formato CAD (*Computer Aided Drafting*) che, successivamente, viene convertito in formato STL (*Standard Triangulation Language*). La conversione in formato STL permette la suddivisione dell'area delle superfici in piccoli triangoli monodimensionali. Quindi il file STL viene successivamente trasmesso ad un *software slicer* che suddivide il l'oggetto tridimensionale in un insieme di strati 2D modificando l'estensione del file da STL a G-code, il quale rappresenta il linguaggio di comunicazione della stampante 3D.

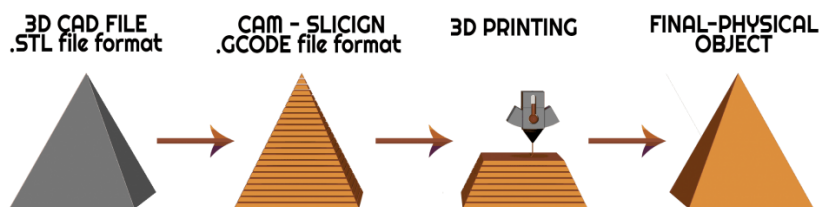


Figura 1 Step per ottenimento oggetto stampato 3D

Questo software interfacciato con la stampante contiene tutti i parametri utili alla stampa dell'oggetto come, ad esempio, la dimensione utile del piatto nonché le temperature da utilizzare e la velocità di stampa. Tramite questo software si può impostare l'altezza del *layer* di stampa, la posizione del supporto e l'orientazione del progetto nella camera di stampa². Durante queste operazioni preliminari alla stampa, tramite questo software si andrà a definire la densità del riempimento dell'oggetto e la geometria che questo dovrà avere a seconda delle

proprietà desiderate nel prodotto finale. Il file, tramite il linguaggio G-code, contiene tutte le informazioni di cui la stampante necessita per creare l'oggetto tridimensionale progettato. Alla fine della stampa l'oggetto verrà rimosso manualmente dal piano di deposizione che sarà libero per iniziare una nuova stampa. Successivamente a seconda della tecnica di stampa utilizzata si può richiedere un post processing del manufatto come, ad esempio, una post reticolazione con raggi UV³, per i termoindurenti, oppure una ricottura (*annealing*) per i termoplastici.

Il primo esempio di *additive manufacturing*, storicamente parlando, è la tecnica denominata stereolitografia (SLA) (*Figura 2*). Questo tipo di stampa sfrutta la reticolazione fotochimica di un bagno di resina liquida tramite l'azione di un fascio laser UV, il quale disegna una sezione trasversale dell'oggetto formando un *layer* di resina reticolata. Una volta concluso il *layer* la piattaforma di stampa si muoverà verso il basso così da lasciare esposta superficialmente uno spessore di resina non reticolata pari allo spessore del *layer* impostato tramite lo *slicer*. La ripetizione di questo ciclo porta alla formazione dell'oggetto finale. L'evoluzione in termini di velocità di questa tecnica si ha con la DLP (*Direct Light Processing*) (*Figura 2*) che invece che sfruttare un laser UV, utilizza un sistema di proiezione che irradia simultaneamente tutta la sezione del *layer*, risultando quindi molto più rapida rispetto alla tecnica SLA.

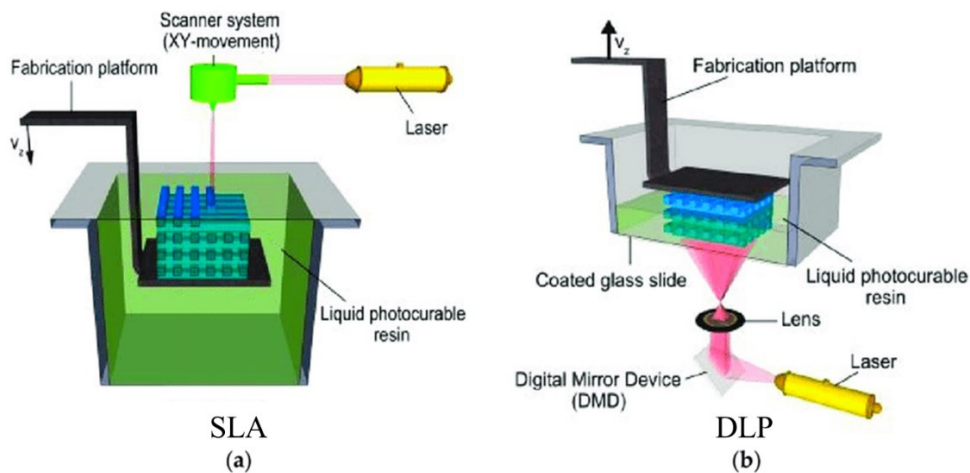


Figura 2 Rappresentazione schematica delle tecniche di stampa SLA e DLP

Un'altra tecnica di *additive manufacturing* che fa uso di matrici termoindurenti è la DOD (drop on Demand) dove il *layer* viene depositato tramite un apposito ugello e, successivamente, si ha l'irraggiamento e la reticolazione della resina; depositando una resina ancora allo stato liquido, vi è la necessità di depositare parallelamente al precursore liquido anche un supporto che sarà poi rimosso durante trattamenti di post-processing. Una volta ottenuto il primo *layer* si potrà andare a depositare il successivo fino all'ottenimento dell'oggetto finito.

Tra le tecniche maggiormente utilizzate per le matrici termoplastiche si annovera la tecnica FDM (*Fused Deposition Modelling*). Questa tecnica, che verrà approfondita nel capitolo

successivo, prevede la fusione del materiale termoplastico il quale viene spinto dentro la testa di estrusione. Una volta uscito dall'ugello verrà depositato e raffreddato per formare il *layer*.

1.1.1 FUSED DEPOSITION MODELLING

La tecnologia FDM è stata introdotta e brevettata nel 1988 dall'azienda statunitense Stratasys, azienda leader mondiale nella produzione di stampanti 3D fino al 2008. La facilità nel creare oggetti con geometrie anche complesse suscitò un notevole interesse generale ma l'azienda deteneva il brevetto, il quale limitò il diffondersi di tale tecnologia. Durante i primi anni dal 2000 si è avuta una notevole evoluzione nel campo dei sistemi automatizzati. Nel 2005 in Italia si ebbe un'ulteriore svolta nel campo della microelettronica con l'introduzione sul mercato della piattaforma Arduino. L'insieme di queste innovazioni insieme al termine del brevetto depositato da Stratasys, si ebbe una notevole diffusione di questa tecnologia.

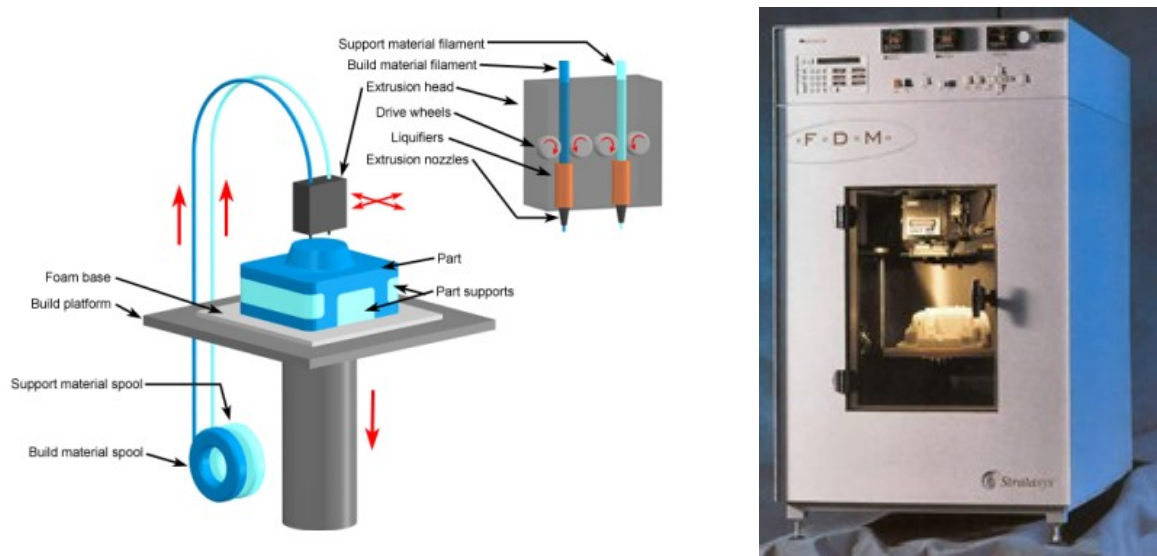


Figura 3 Schema di una stampante FDM (a sinistra), stampante FDM prodotta dalla Stratasys

Il processo, come suggerisce il nome, consiste nella deposizione di un filamento polimerico, precedentemente portato a fusione nella testa di estrusione, su un piatto che può muoversi in altezza (Figura 3). Il filamento polimerico viene forzato ad entrare nella testa di estrusione da un sistema di 'traino filo' e a passare all'interno di una camera di fusione (*hotend*) che termina con un ugello, convenzionalmente di diametro pari a 0,4 mm.

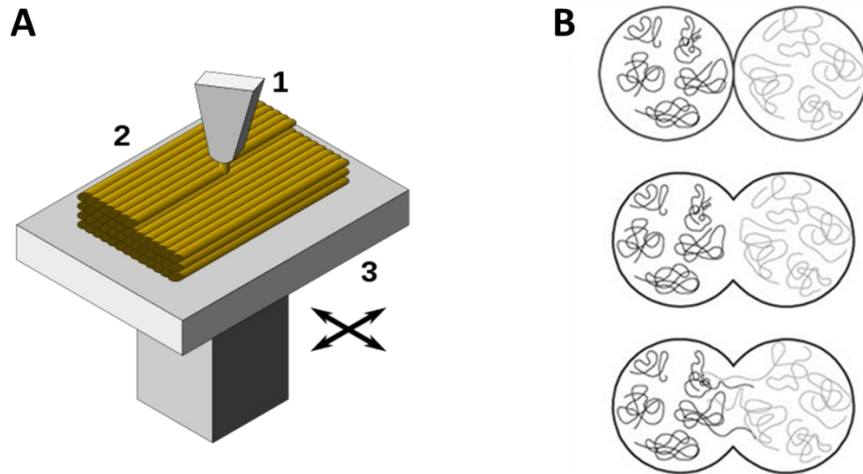


Figura 4 A) Schema deposizione layers stampato 3D. B) Dall'alto verso il basso: instaurazione interazioni fra le macromolecole interfacciali, formazione "collo" fra i due filamenti e diffusione interfacciale delle macromolecole dei due filamenti

All'interno della testa di estrusione verrà raggiunta la temperatura precedentemente impostata per fondere il materiale e rendere possibile l'estrusione. Una volta depositato il primo *layer*, i successivi avranno come base d'appoggio non più il piatto della stampante, ma i *layer* precedenti, e dovranno legarsi efficacemente così da ottenere un blocco di materiale unico (Figura 4). Ne consegue che uno dei fattori fondamentali per questa tecnica è l'adesione tra i vari *layers* depositati. La scarsa adesione tra i differenti *layers* dà origine all'anisotropia tipica degli oggetti stampati 3D. Il fuso polimerico uscente dall'ugello è caratterizzato da un'alta mobilità delle macromolecole all'interno di esso. Una volta che il materiale viene depositato, questo comincia a raffreddarsi portando all'instaurazione di interazioni fra le varie catene polimeriche fino all'ottenimento di una fase solida. Il raffreddamento del materiale porta ad avere una scarsa diffusione delle catene polimeriche interfacciali con le catene polimeriche dei *layers* adiacenti. Ciò causa un calo sostanziale delle proprietà meccaniche tra i *layers*. I passaggi che determinano l'adesione fra i *layers* possono essere riassunti in tre steps fondamentali. Parziale rifusione del *layer* precedentemente depositato per azione del *layer* appena estruso, formazione di una giunzione tra le due parti fuse e diffusione delle macromolecole interfacciali⁴.

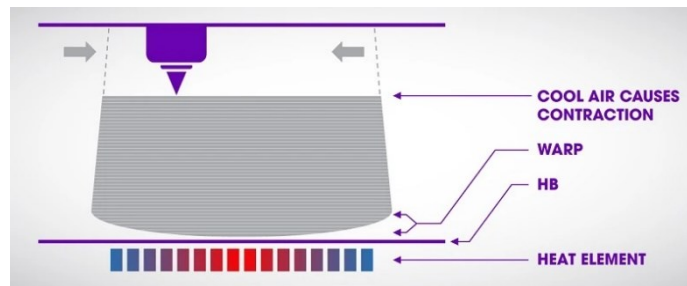


Figura 5 Warping in oggetto stampato 3D

Una problematica riscontrabile della tecnica FDM è il *warping* (Figura 5).

Per *warping* si intende la deformazione dello stampato durante il processo di stampa. Questo fenomeno deriva dalla contrazione del materiale che passa dalla temperatura di estrusione alla temperatura ambiente in breve tempo. Quando il filamento viene depositato sul piatto o su un *layer* precedentemente stampato, questo va incontro ad un raffreddamento differenziale poiché i materiali polimerici sono dotati di un basso coefficiente di scambio termico. Così si avrà la zona periferica dello stampato che si raffredderà più velocemente a differenza della zona più interna. A questo si aggiunge l'influenza del CTE (Coefficiente di Espansione Termica).

Più è alto questo coefficiente maggiore sarà la contrazione dello stampato durante il raffreddamento. Questa contrazione disomogenea genera delle tensioni interne che accumulandosi possono causare una deformazione dello stampato con conseguente distaccamento dell'oggetto dal piano di deposizione, portando al fallimento della stampa. Per ridurre l'incidenza di questo fenomeno si può riscaldare la piattaforma di deposizione fino alla Tg del materiale favorendo il riarrangiamento delle catene polimeriche e, quindi, anche il rilassamento delle tensioni interne. Questo riscaldamento però può compromettere la deposizione degli strati successivi in quanto questi ultimi avranno come supporto uno strato non totalmente solidificato. Tuttavia, con il piatto riscaldato ed una più lenta solidificazione del pezzo, si favorisce l'adesione del nuovo strato con quello sottostante.

Un accorgimento necessario per migliorare la qualità di stampa per geometrie con angoli inferiori di 45° rispetto alla normale del piano di stampa o contenenti fori o spigoli è la presenza di un supporto. Quando si devono stampare certe geometrie la stampa risulta difficoltosa nel caso in cui lo strato inferiore fornisca un supporto allo strato da depositare insufficiente o addirittura nullo compromettendo la buona riuscita della stampa. Il supporto può essere costituito da un materiale differente il quale può dare problemi nella qualità di stampa come, ad esempio, l'adesione con lo stampato che renderà poi difficoltosa la rimozione nel post processing. Si può optare per un tipo di supporto facilmente rimovibile in opportuni solventi, ad esempio il PVA è comunemente usato in quanto solubile in acqua. L'utilizzo di un materiale

esclusivamente per il supporto, oltre a richiedere la presenza di un secondo ugello per la sua estrusione, comporta costi maggiori i quali derivano sia dal costo del materiale che dal costo delle operazioni di post processing utili ad eliminare i supporti. L'utilizzo di un supporto deve essere implementato senza andare ad influire negativamente nella economicità quanto nella qualità del prodotto finale. L'orientazione del pezzo nel progetto in CAD definisce quali saranno i supporti essenziali nella buona riuscita della stampa. Quando si va a modificare l'orientazione dell'oggetto nel software di *slicing* si deve tenere conto oltre a come variano le posizioni e le quantità dei supporti alla variazione delle proprietà meccaniche dell'oggetto e quindi disporre di un criterio che medi i due effetti⁵. Visto che il supporto aumenta il costo finale del prodotto questo deve essere ottimizzato per utilizzare la minor quantità di materiale possibile così da diminuire sia il costo del materiale che la rapidità di stampa del supporto stesso. Al fine di ottimizzare al meglio le strutture dei supporti sono stati ideati numerosi algoritmi che tengono conto della quantità di materiale utilizzato insieme alla resistenza che la struttura del supporto deve offrire in relazione al peso dello stampato che devono sorreggere. Le forme ideate vanno da semplici supporti a forma di bastoncini che richiamano la forma delle lettere "IY" a forme più complesse come esagoni o ad albero (tree-like supports)⁶ (Figura 6).

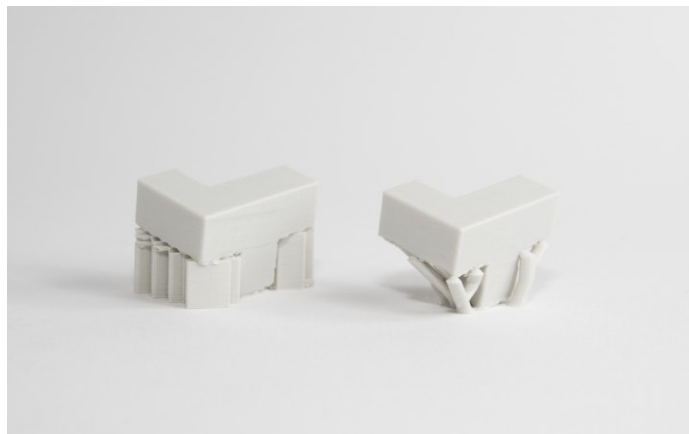


Figura 6 Esempi di supporto

1.2 MATERIALI PER L'ADDITIVE MANUFACTURING

Come già accennato precedentemente, sebbene le tecniche di *additive manufacturing* si espandano anche all'utilizzo di materiali metallici e ceramici, i materiali più comunemente *utilizzati* sono quelli polimerici, sia termoindurenti che termoplastici, e i relativi materiali compositi. Questi ultimi verranno approfonditi nel prossimo capitolo. Il criterio su cui si fa affidamento per la scelta di un materiale idoneo per la stampa 3D è la viscosità intrinseca del fuso. La viscosità deve essere tale da garantire un flusso costante di materiale attraverso l'ugello di estrusione nelle condizioni operative impostate. Una volta che il materiale fuoriesce dalla

testa di estrusione, si deve formare una goccia che a contatto con la piattaforma di deposizione si appiattisce ma mantiene in maniera stabile la sua geometria fino a solidificazione ultimata. La deposizione della prima goccia è cruciale per molteplici motivi: la goccia che viene depositata deve ricoprire lo spazio vuoto che esiste tra l'ugello di estrusione e il piano di deposizione senza che si deformi particolarmente. Lo strato depositato che ormai si troverà al di sotto della T_g , servirà come substrato per il *layer* successivo, risulta quindi importante la stabilità dimensionale derivante dalla viscosità intrinseca del fuso così da non compromettere la stabilità dei successivi *layers* che scaricheranno il loro peso sui *layers* precedenti. Al fine di selezionare un materiale opportunamente stampabile, soprattutto nel caso dei termoplastici, bisogna tenere conto della contrazione del materiale durante il raffreddamento. Lo sviluppo di tensioni interne e il conseguente rilassamento può deformare l'intera struttura dell'oggetto stampato⁷.

I polimeri termoplastici utilizzati per la tecnologia FDM sono molteplici; tra i più impiegati si trovano l'acido polilattico (PLA), il copolimero acrilonitrile butadiene stirene (ABS) il polipropilene (PP), il Nylon 6 ed il polietilentereftalato (PET)

L'ABS, copolimero a blocchi di acrilonitrile butadiene e stirene, presenta buone proprietà meccaniche, tra cui durezza e tenacità, e presenta una T_g compresa tra gli 80 e i 125 °C. Tende a deformarsi durante il processo di stampa soprattutto per geometrie di dimensioni considerevoli, in quanto la contrazione risulta maggiormente evidente e causa la deformazione dell'oggetto, ma può essere risolto riscaldando il piatto di deposizione. Un altro materiale idoneo per questa tecnica di stampa 3D è rappresentato dal PLA, un polimero termoplastico semicristallino e biodegradabile. A differenza dell'ABS non ha il problema della deformazione in seguito a riscaldamento, ma presenta altre problematiche derivanti dalla sua struttura chimica. È un polimero igroscopico e durante la stampa il raggiungimento di alte temperature necessarie per la fusione del materiale (120-150 °C) può portare all'idrolisi del materiale con conseguente diminuzione del peso molecolare che determina una diminuzione della viscosità del fuso polimerico. In fase di stampa questo fenomeno influenza negativamente la qualità dello stampato. Inoltre, questa problematica limita il campo di applicazione in quanto la riduzione del peso molecolare provoca una diminuzione delle proprietà meccaniche.

1.2.1 IL PLA

La recente attenzione per la salvaguardia dell'ambiente ha attirato l'attenzione verso materiali *bio-based*. Nel campo dell'*additive manufacturing* il capostipite di questa categoria di materiali è il PLA, acido poli-lattico, un poliesteri il quale risulta essere biodegradabile e ottenibile da

fonti rinnovabili oltre ad avere un ampio spettro di applicazioni grazie alle sue buone proprietà meccaniche. Inoltre, la sua biocompatibilità lo rende idoneo per applicazioni in campo biomedico, biologico o alimentare, dove è necessario che il materiale utilizzato non lasci residui con la sua scomparsa.

L'acido polilattico viene sintetizzato a partire dall'acido lattico, il quale è ottenuto industrialmente da biomasse o da fonti fossili. L'acido lattico presenta un centro chirale al carbonio β , pertanto si presenta in forma L o D. Il processo utilizzato fino al 1990, anno in cui fu introdotta la via più economica e *green* della fermentazione, prevedeva come punto di partenza le fonti fossili, come il petrolio: dalla raffinazione del greggio si otteneva l'etilene la cui ossidazione portava alla sintesi di acetaldeide. La successiva reazione con HCN e conseguente idrolisi del lactonitrile restituiva una miscela racemica di acido lattico. Il vantaggio della biofermentazione enzimatica di acido lattico è l'ottenimento di un monomero otticamente attivo il quale renderà l'acido polilattico derivante maggiormente cristallino dotato quindi, di migliori proprietà meccaniche.

La polimerizzazione dell'acido lattico segue due principali vie. Una via è rappresentata dall'utilizzo del monomero in soluzione ed il processo è condotto sotto alto vuoto così da eliminare l'acqua e spostare l'equilibrio della reazione di esterificazione verso i prodotti. Questa sintesi pur essendo poco dispendiosa, non permette di controllare il peso molecolare (che risulta essere basso) e rende difficile la modifica di gruppi terminali ed anche la preparazione di eventuali copoliesteri. L'altra via di polimerizzazione prevede la preliminare preparazione del dimero ciclico che prende il nome di lattide preparato e purificato per distillazione (*Figura 7*).

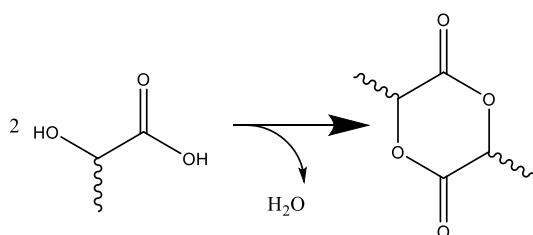


Figura 7 Sintesi lattide

La polimerizzazione del lattide prende il nome di *Ring Opening Polymerization* (ROP *Figura 8*) dove il meccanismo a seconda del tipo di iniziatore può essere cationico anionico o prevedere un'inserzione. L'apertura dell'anello tra l'ossigeno e il gruppo alchilico è tipica di un meccanismo cationico.

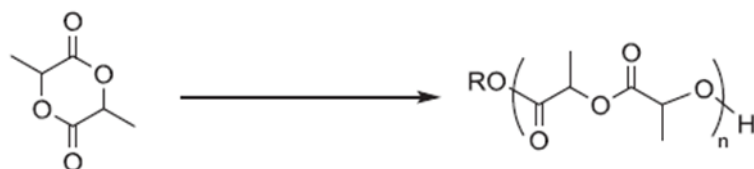


Figura 8 ROP lattide

Questo tipo di apertura porta alla racemizzazione del prodotto finale in quanto nei vari step di propagazione della catena, avviene una sostituzione al centro chirale dell'unità lattica. La rottura del legame acilico invece riguarda un meccanismo di tipo anionico in quanto l'iniziatore esegue un attacco nucleofilo lasciando intatto il centro chirale; tuttavia, sulla catena in crescita sarà presente un gruppo altamente nucleofilo che può dar vita a racemizzazione del prodotto estraendo idrogeno durante la polimerizzazione oltre che a dare fenomeni di trasferimento con il monomero influenzando negativamente il peso molecolare della catena in crescita. Attualmente il processo di sintesi ottimizzato prevede l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli di transizione che interagiscono con il lattide per poi inserirsi nel legame acilico aprendo l'anello e dando inizio alla polimerizzazione⁸(Figura 9).

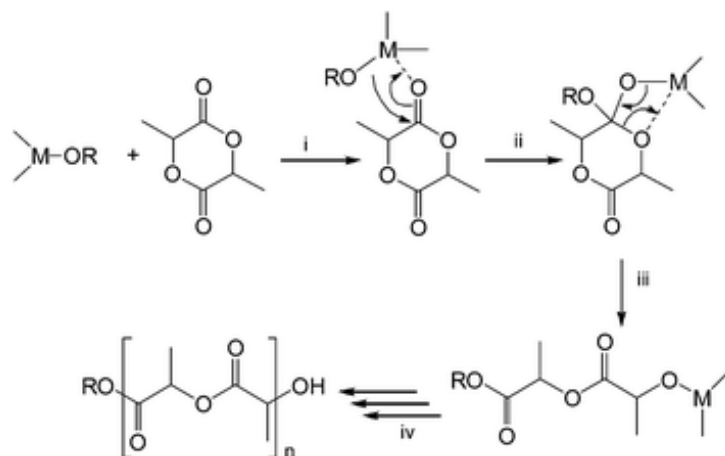


Figura 9 Polimerizzazione ROP mediata da metalli di transizione

Come già accennato precedentemente il PLA è un poliestere termoplastico semi cristallino. A contatto con acqua i legami esterei subiscono idrolisi per restituire l'acido in forma libera rendendo agevole il riciclo del materiale. Proprio questa sua peculiarità unita all'atossicità del monomero rende questo materiale ideale per l'applicazione in ambito biomedicale. Un ulteriore metodo per l'ottenimento del monomero a partire dal PLA è rappresentato dalla depolimerizzazione termica. Questo processo prevede condizioni che allontanano questo materiale dalla *green economy* in quanto si necessita di medio-alte temperature, circa 190-250°C e un alto vuoto, 4-5 mmHg in presenza di un catalizzatore omogeneo a base di un metallo

di transizione (Ti, Zr, Zn)⁹. Il vantaggio di questo metodo è il poter ottenere il lattide, un monomero vantaggioso per la sintesi del PLA per i motivi descritti nel capitolo precedente. Questo metodo per le condizioni descritte risulta essere particolarmente energivoro e costoso e va ad influenzare negativamente sul LCA del polimero (*Life Cycle Analysis*). Ne risulta che il metodo ottimale per il riciclo del PLA sia per via chimica in quanto l'idrolisi risulta la via più *green* per il recupero del PLA.

L'idrolisi del PLA risulta essere dipendente da pH della soluzione, dalla temperatura e dalla pressione. La dipendenza dal pH è esplicitata dalla cinetica della reazione che risulta essere di tipo autocatalitico. L'inizio dell'idrolisi restituirà dei gruppi carbossilici i quali, abbassando il pH della soluzione favoriranno le successive idrolisi¹⁰. L'influenza positiva della temperatura è limitata a 250 °C, temperatura oltre la quale avviene la racemizzazione del monomero (che influirà negativamente sulle proprietà meccaniche del PLA sintetizzato con il monomero ottenuto) ed anche una parziale decomposizione. Tuttavia, l'utilizzo di una temperatura inferiore al punto di fusione ha come beneficio la riduzione dei costi di depolimerizzazione ma allunga i tempi necessari per l'idrolisi. Inoltre, la bassa temperatura non permette l'idrolisi delle zone cristalline del polimero limitando la resa alla sola frazione amorfa del PLA¹¹.

Il PLA è uno dei materiali polimerici più utilizzati nell'*additive manufacturing*. In quanto materiale semicristallino presenta problematiche di *warping*. Le alte temperature raggiunte durante la stampa unite alla presenza di tracce di acqua, favoriscono l'idrolisi del materiale con conseguente abbassamento del peso molecolare. Le tracce di acqua non impiegate nella reazione di idrolisi, con l'alta temperatura passano allo stato vapore determinando un aumento di porosità all'interno del *layer* compromettendo le proprietà meccaniche. Inoltre, una prolungata esposizione del materiale alle alte temperature di stampa porta a scissione della catena attraverso degradazioni di natura pirolitica che portano alla formazione di doppi legami e ad un abbassamento del peso molecolare¹²(Figura 10).

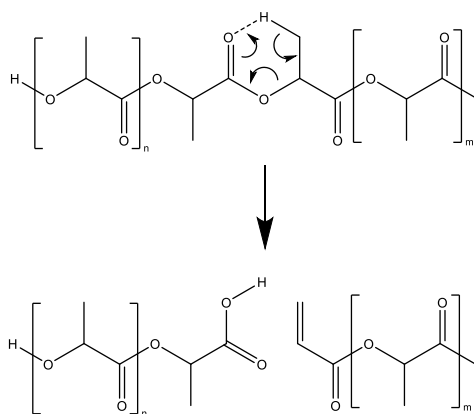


Figura 10 Scissione pirolitica del PLA¹³

Dopo l'estrusione del PLA questo si raffredda velocemente fino alla temperatura di fusione non permettendo alle catene interfacciali di diffondere negli strati vicini determinando una scarsa adesione *inter-layer* (problema di anisotropia comune per gli oggetti stampati in 3D). La velocità di raffreddamento è quindi, un fattore cruciale per la stampa del PLA. Un raffreddamento troppo rapido non permette una buona adesione *inter-layer* mentre un raffreddamento troppo lento porterebbe ad una deformazione del pezzo oltre che ad una scarsa qualità della superficie dell'oggetto. Al fine quindi di migliorare le proprietà meccaniche dell'oggetto stampato si devono controllare sia la temperatura dell'ugello di estrusione che la temperatura del piatto. Insieme a questi fattori si può modulare l'altezza del *layer* stampato: riducendo l'altezza del *layer* e mantenendo una temperatura del piatto al di sotto della T_g del PLA si ottiene una ridotta porosità con un sostanziale aumento delle proprietà meccaniche¹⁴.

1.2.2 IL POLIPROPILENE

Il polipropilene è una delle cinque commodities termoplastiche e presenta la più bassa densità fra esse, 900 Kg/m^3 . Ha un vasto spettro di utilizzi, dall'applicazione in ambito industriale fino all'uso in ambito domestico. Il suo successo deriva dalle sue straordinarie proprietà meccaniche come la sua durezza, l'eccellente filmabilità, la facilità di lavorazione, resistenza al calore e ad agenti chimici e la sua leggerezza. Queste sue proprietà hanno portato ad una incredibile crescita di utilizzo parallelamente alla sua crescente produzione (72,03 milioni di tonnellate nel 2019¹⁵). Il polipropilene è un omopolimero derivante dalla polimerizzazione del propilene mediante l'uso di catalizzatori stereospecifici. Il propilene deriva dallo *steam cracking* della nafta; il prodotto maggioritario risulta essere etilene mentre il propilene è un sottoprodotto in quantità variabile dipendente dal feed alimentato nel reattore. Tuttavia, questo è il processo che fornisce la maggiore quantità di monomero. Altri processi da cui si ottiene il propilene in ordine di volumi prodotti sono il *cracking* catalitico a letto fluido (FCC) e la deidrogenazione del propano¹⁶.

La scoperta del polipropilene si deve al lavoro di due grandi chimici, Karl Ziegler e Giulio Natta. Ziegler nel 1952 scoprì che l'etilene in presenza di trialchilalluminio dava del polietilene lineare con basso peso molecolare. Fu a questo punto che Natta insieme al suo gruppo di ricerca iniziò ad interessarsi alle poli- α -olefine. I risultati ottenuti da Ziegler portarono Natta a pensare di poter ottenere un maggiore controllo nelle reazioni di polimerizzazione rispetto alle tecniche allora conosciute (polimerizzazioni a catena radicalica e ionica). Nel 1953 il chimico tedesco scoprì che con l'aggiunta di un metallo di transizione (come Ti sotto forma di TiCl_4), si otteneva del polietilene ad alto peso molecolare¹⁷. Nel frattempo, Natta era già a lavoro con catalizzatori

a base di alluminio ed alla luce dei risultati ottenuti da Ziegler intuì che il metallo di transizione “attivava” le molecole di etilene prima dell’inserzione aumentando così la propagazione ed ottenendo pesi molecolari maggiori. Da qui l’intuizione di Natta di usare il medesimo sistema catalitico per polimerizzare il propilene. Così, nel marzo del ’54 Natta ed i suoi collaboratori utilizzarono il sistema catalitico $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in presenza di propilene; l’esperimento diede un polimero gommoso eterogeneo il quale oltre alla parte gommosa presentava delle impurezze bianche. Tramite distillazione frazionata Natta ottenne quattro differenti prodotti. La prima frazione era rappresentata da un prodotto oleoso solubile in acetone, la seconda frazione era un prodotto simil gommoso solubile in dietilere. La terza parte ottenuta era un solido parzialmente cristallino solubile in eptano bollente mentre la quarta frazione era una polvere bianca insolubile in eptano bollente con un punto di fusione più alto di $160\text{ }^\circ\text{C}$. All’inizio si pensò che le differenze derivassero dal differente peso molecolare delle differenti frazioni ottenute. Così, l’11 marzo del 1954 Natta scrisse sulla sua agenda la celebre frase: ”fatto il polipropilene”. Questo fu l’inizio di una grande rivoluzione in materia di materiali plastici con protagonista il polipropilene. Le conferme sulla sua struttura arrivarono solo nel 1973; le analisi IR e a raggi X confermarono una conformazione ad α -elica¹⁸.

Una volta ottenuto il polipropilene, si puntò all’ottimizzazione del sistema catalitico così da aumentare la produzione di PP per grammo di catalizzatore impiegato, tutto ciò a vantaggio della produzione su scala industriale di questa neonata materia plastica. Il primo sistema catalitico proposto da Ziegler consisteva in una miscela TiCl_4 e AlEt_3 . La prima evoluzione di questo sistema derivò da un’intuizione di Natta nel rendere il più regolare possibile la superficie del catalizzatore; partendo dal TiCl_4 si ottenne TiCl_3 tramite riduzione con H_2 . Il TiCl_3 cristallino ottenuto venne sospeso in una soluzione organica per poi essere trattato con trietilalluminio. Con questo accorgimento si aumentò la quantità di polipropilene isotattico ottenuto dal 40% al 90%¹⁹. Negli anni successivi, presso la Solvay, l’aggiunta di basi di Lewis (specialmente eteri) al prodotto ottenuto dalla miscela di TiCl_4 con AlRCl_2 , restituiva del TiCl_3 con una maggiore area superficiale aumentando sia attività che stereospecificità della reazione di polimerizzazione²⁰. Un ulteriore sviluppo di questi sistemi catalitici ha portato all’impiego di MgCl_2 come supporto per il sale di titanio attivo. Il supporto dopo essere stato “titanato” viene trattato con una base di Lewis (di solito dieteri) che avvelena selettivamente siti del catalizzatore non stereoselettivi, aumentando di fatti l’attività del catalizzatore. In questo sistema il sale di magnesio funge da supporto: sostituisce il TiCl_3 dal bulk così da avere il titanio con i suoi siti disponibili alla coordinazione esclusivamente sulla superficie. Questo approccio ha un duplice vantaggio, diminuisce la quantità di sale di titanio impiegato (conferendo un

notevole risparmio economico sul costo del catalizzatore) e permette di aumentare l'area superficiale effettiva del catalizzatore²¹. Negli anni successivi alla scoperta della polimerizzazione Ziegler-Natta ci si concentrò esclusivamente sulla catalisi eterogenea nel tentativo di migliorare il più possibile l'efficienza di questi catalizzatori. La catalisi omogenea attraverso sistemi metallocenici non godeva di alte efficienze. Durante il 1970 Sinn e Kaminsky scoprirono che tracce di acqua aumentavano l'attività di questi catalizzatori omogenei in presenza di AlMe_3 . L'acqua reagendo con il trimetil alluminio genera delle corte catene (formate generalmente da 5-20 unità ripetitive) di metilalluminossani $(-\text{AlMe-O-})_n$. Dopo questa scoperta ci si è concentrati su come questo co-catalizzatore riesca ad aumentare l'attività dei catalizzatori a singolo sito. Pur non essendo completamente chiara l'attivazione del catalizzatore omogeneo ad opera del MAO, la reazione tra catalizzatore e co-catalizzatore porta alla formazione di un complesso carico metallocenico carico positivamente controbilanciato dal MAO⁽⁻⁾. Uno dei principali vantaggi della catalisi omogenea per la sintesi di poliolefine è la bassa polidispersità del polimero ottenuto. A questo si aggiunge la possibilità di modificare il catalizzatore chimicamente in funzione del polimero che si vuole ottenere. Ad esempio, è possibile ottenere un prodotto isotattico o atattico o sindiotattico modificando l'intorno chimico del metallo di transizione.

Ma come viene sintetizzato il polipropilene industrialmente nell'era moderna? Possiamo distinguere tre strategie di sintesi principali. Distinguiamo tra processi in fase gas ed in fase liquida. I processi in fase liquida si distinguono in due macrocategorie: processi che prevedono un opportuno agente sospendente, di origine alifatico come l'esano, e processi che sfruttano lo stesso monomero come fase liquida (con opportune temperature e pressione) nel quale avviene la polimerizzazione dello stesso.

Storicamente il primo processo utilizzato su scala industriale per la produzione di polipropilene è stata la polimerizzazione in sospensione (Montecatini) condotta in autoclavi agitate alla temperatura di 60-80 °C e ad una pressione di 5-15 bar. L'agente sospendente era esano e questa strategia di sintesi venne preferita in quanto con una fase liquida a contatto con il polimero si ha un alto coefficiente di scambio termico, il quale permette un miglior controllo della reazione. Sebbene la fase di polimerizzazione non presentasse particolari problemi, il recupero del prodotto finito come anche la separazione della frazione atattica era alquanto complicata. I residui di catalizzatore venivano degradati con una soluzione di etanolo e NaOH/acqua per poi separare la frazione organica da quella acquosa. La frazione acquosa (contenete il catalizzatore esausto) veniva distillata mentre la frazione organica era sottoposta a centrifugazione per separare il polimero isotattico per poi essere purificato con vapore e asciugato.

La polimerizzazione in massa viene condotta in reattori “loop” o in CSTR. Questa sintesi vanta un’alta conversione a causa dell’alta concentrazione di monomero. Questo sistema si preferisce per sintetizzare polipropilene puro o copolimeri random con etilene (a bassa concentrazione). Un prodotto con un’alta concentrazione porterebbe ad una gomma solubile nella miscela di reazione. I reattori loop vengono usati per la produzione di circa il 50% delle poliolefine commerciali (PP e PE). Delle pompe posizionate nella parte più bassa del reattore mettono in movimento il contenuto del reattore e l’alta velocità crea dei moti turbolenti che non permettono la staticità delle particelle di polimero formato oltre a garantire un efficiente scambio di calore. Il processo in fase gas rende estremamente semplice la separazione del prodotto finale dal monomero non reagito in quanto questo si trova in fase gassosa. Dal momento che in fase gassosa non esiste un limite di solubilità per una potenziale aggiunta di co-monomero o di regolatore di peso molecolare (ad esempio H₂) il processo in questione offre ampie possibilità di personalizzazione del prodotto finale. Un aspetto negativo del condurre un processo di polimerizzazione in fase gassosa è la limitata capacità di scambio termico del sistema. I reattori entro i quali può essere condotta la reazione sono reattori a letto fluido e reattori a letto agitato. Il polipropilene, come tutte le materie plastiche, va incontro ad una degradazione durante il suo ciclo vitale, il quale terminerà quando le proprietà meccaniche saranno diminuite oltre un certo limite che renderà il manufatto non più utilizzabile per lo scopo per il quale è stato creato. Il riciclo di materie termoplastiche può avvenire in differenti modi. Un primo tipo di riciclo è rappresentato dal riutilizzo della stessa materia plastica senza alcun tipo di trattamento; il limite di questo “riciclo” improprio è rappresentato dal limitato numero di cicli di riutilizzo che porteranno inevitabilmente alla fine del ciclo vitale del manufatto.

Il riciclo secondario prevede un trattamento meccanico della materia termoplastica da riciclare al fine di ridurla in pellet di piccole dimensioni. I granuli ottenuti verranno poi fusi per poi ottenere dal fuso polimerico dei nuovi oggetti. Ovviamente le proprietà meccaniche saranno inferiori rispetto al materiale vergine a causa dell’aumento di cicli termici che porta ad un innalzamento del MFI (minore viscosità, macromolecole più corte e conseguentemente proprietà meccaniche minori). Per ovviare a questo problema il produttore può scegliere di utilizzare il fuso polimerico riciclato in presenza di materiale vergine così da mediare l’abbassamento delle prestazioni. Durante la lavorazione, a causa dell’alta temperatura necessaria per la fusione, si avrà l’attivazione del legame C-H sui carboni terziari presenti sulla catena che porteranno alla formazione di radicali abbastanza stabili da riuscire a reagire con l’ossigeno atmosferico e portando all’ossidazione della struttura.

Il riciclo che punta al recupero dei monomeri costituenti della materia termoplastica prende il nome di riciclo terziario. A differenza degli altri processi, i monomeri possono essere impiegati nella produzione di materie plastiche vergini. I metodi più comuni per questo tipo di riciclo sono la gassificazione e la pirolisi. Le alte temperature e l'eventuale presenza di catalizzatori porta alla scissione dei legami C-C restituendo prodotti a vario peso molecolare, dalle paraffine agli idrocarburi leggeri da poter utilizzare come combustibile. L'ottimizzazione del processo ha portato all'introduzione di catalizzatori acidi solidi (come le zeoliti) che hanno come effetto l'abbassamento dell'energia di attivazione delle reazioni di cracking così da rendere l'intero processo meno energivoro. La modifica di questi catalizzatori ha permesso il controllo della scissione per avere il range desiderato di prodotti a basso peso molecolare. L'ultimo tipo di riciclo è rappresentato dal recupero energetico della materia plastica. Il polimero di scarto viene alimentato in un inceneritore diventando così del combustibile che produrrà energia sotto forma di calore. In generale le poliolefine degradano tramite dei meccanismi ossidativi che coinvolgono la formazione di specie ossidate le quali hanno come effetto la riduzione delle proprietà meccaniche del materiale. Le radiazioni ultraviolette da sole non basterebbero alla formazione di radicali in quanto la λ associata è di circa 290-400nm, ben lontana dalla λ di assorbimento del legame C-C di 200nm. I centri responsabili dell'attacco dell'ossigeno atmosferico sono i composti ossidati e l'eventuale presenza di regioni insature derivate dalla lavorazione del fuso polimerico. L'alta temperatura favorisce reazioni di β -eliminazione sui carboni terziari presenti sulla catena; la presenza di questo radicale induce la scissione della catena con la formazione di un doppio legame terminale, sensibile ad attacchi ossidativi da parte dell'ossigeno catalizzato dai raggi UV. L'aggiunta di ossigeno porta alla formazione di un radicale perossi il quale può estrarre un atomo di idrogeno vicino innescando un'altra reazione radicalica. Per tenere traccia della quantità di composti ossidati formati e correlarlo con la diminuzione delle proprietà meccaniche è stato introdotto l'indice di carbonile (CI). Questo indice tiene conto dell'aumento di intensità del picco di assorbimento del gruppo carbonilico tramite FT-IR prima e dopo l'ossidazione della catena polimerica. Come già spiegato vi sarà sempre un segnale riconducibile al gruppo carbonilico a causa della lavorazione della materia termoplastica ad alte temperature²².

STAMPA 3D DEL PP

Come citato precedentemente il polipropilene è il più comune materiale termoplastico semicristallino utilizzato sia in ambito di consumo che in ambito tecnico grazie alle sue straordinarie proprietà meccaniche, alla sua facile processabilità e al suo basso costo. Il suo uso nel mondo dell'additive manufacturing, tuttavia, rimane limitato in quanto dopo essere stato depositato, in seguito a raffreddamento si ha una notevole contrazione che influisce negativamente sulla sua stampabilità. Un fattore cruciale per la sua stampabilità risulta essere quindi il suo grado di cristallinità. Per diminuire la cristallizzazione delle catene del PP isotattico, si può andare ad aggiungere alla formulazione del materiale del polipropilene atattico in quanto risulta essere prevalentemente amorfo, infatti, presenta una cristallinità media del 15%²³. Un'altra via facilmente percorribile per diminuire la cristallizzazione del PP è aggiungere al monomero di partenza etilene così da ottenere copolimeri etilene propilene che presentano una minore cristallinità a causa dei difetti introdotti nella catena macromolecolare. Il polipropilene presenta due forme cristalline principali, α e β . La forma α è la fase cristallina che si genera in condizioni di cristallizzazione non controllate. La forma β invece si sviluppa in presenza di agenti β -nucleanti o in condizioni di cristallizzazione controllate (modulando la temperatura). Quest'ultima, a differenza della α , presenta una minore rigidità strutturale ed una minore densità il quale porta ad avere una minore contrazione del materiale riducendo le tensioni interne che causano il fenomeno del warping. In uno studio di ottimizzazione della stampa 3D del polipropilene si è visto come oltre ad agenti nucleanti, anche la temperatura con il quale il materiale polimerico viene estruso ha una forte incidenza sulla nucleazione dei cristalli in fase β . Effettuando una cristallizzazione del materiale ad una temperatura compresa tra i 100 ed i 130 °C si ha come effetto la comparsa predominante di questa forma in quanto a queste temperature la velocità della formazione dei cristalli β risulta essere maggiore di quella α . Un'estrusione a 250 °C, contrariamente, sopprime la formazione della fase cristallina β ²⁴. Un approccio che permette la diminuzione della deformazione dello stampato è rappresentato dall'aggiunta di fillers alla formulazione. In particolare, si cerca di aggiungere materiali caratterizzati da alte proprietà meccaniche e una buona conducibilità termica. Un esempio che viene utilizzato negli ultimi anni è la fibra di carbonio. Questo materiale dona alla formulazione alte proprietà meccaniche ed un profilo di temperatura omogeneo all'interno dello stampato. Le fibre rigide ed allineate lungo la direzione di stampa ostacolano la deformazione dello stampato. Inoltre, le fibre rendono il materiale estruso maggiormente conduttivo rendendo la

distribuzione di temperatura omogenea diminuendo le tensioni interne che poi portano ad una eventuale deformazione dello stampato²⁵(Figura 11).



Figura 11 A) Evidente deformazione in uno stampato in PP puro. B) Minore deformazione in uno stampato di PP caricato con fibre di carbonio²⁶

1.3 MATERIALI COMPOSITI

I materiali polimerici si prestano per moltissimi utilizzi che richiedano leggerezza, resistenza e affidabilità nel tempo. Tuttavia, per utilizzi dove sono richieste elevate prestazioni, molto spesso i materiali polimerici tal quali non sono idonei. A tal proposito si ricorre al rinforzo tramite fibre o particelle che permettono così di ampliare lo spettro di utilizzi dei materiali polimerici: i compositi, infatti, possono essere applicati nel settore dell'automotive, in ambito sportivo, aerospaziale o addirittura in ambito militare ed ingegneristico. La loro natura multifasica unisce i vantaggi del rinforzo fibroso o particellare con la leggerezza della matrice plastica restituendo un materiale con proprietà totalmente differenti se paragonate ai singoli elementi costituenti. Analizzando un composito possiamo identificare una fase continua costituita dalla matrice ed una fase dispersa costituita dal rinforzo. A seconda della morfologia del rinforzo possiamo distinguere tra compositi fibrosi, particellari e laminari. A seconda della natura della matrice possiamo distinguere compositi a matrice termoindurente e termoplastica. I precursori delle matrici termoindurenti si presentano allo stato liquido e sono caratterizzati da una bassa viscosità. Questa loro proprietà fisica rende l'impregnazione dell'agente rinforzante ottimale. Una volta impregnato il supporto, bisogna procedere con lo step di reticolazione (*curing*), il quale può avvenire tramite luce o calore.

Terminata la reticolazione della resina, questa, sarà infusibile e non sarà possibile processare ulteriormente il materiale tramite trattamenti termici. Infatti, il composito a matrice termoindurente esibisce una ottima resistenza termica fino alla sua degradazione senza subire evidenti deformazioni. La peculiarità di questi materiali sono le altissime proprietà meccaniche

che ne fanno dei materiali ideali per applicazioni speciali in settori come l'*automotive* o l'aerospaziale.

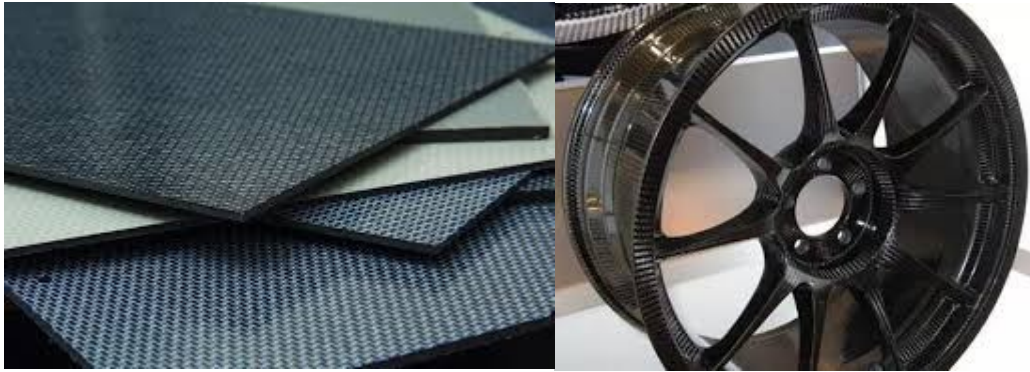


Figura 12 Compositi a matrice termoindurente CFRP

Tra i materiali compositi più utilizzati ci sono i CFRPs (*Carbon Fiber Reinforced Polymers*). Questi materiali sono costituiti da una matrice polimerica rinforzata con fibra di carbonio lunga. Le matrici termoindurenti più utilizzate sono quelle a base epossidica o vinil-estere. Anche i GFRP (*Glass Fiber Reinforced Polymer*), materiali polimerici rinforzati con fibre di vetro, ricoprono un'ampia gamma di applicazioni sin dagli anni '60-'70 soprattutto nel settore navale e edile²⁷. I compositi a matrice termoplastica presentano problematiche non indifferenti riguardanti la bagnabilità delle fibre. La matrice viene lavorata a caldo al fine di ottenere un fluido che presenta una viscosità adeguata all'integrazione del supporto all'interno di essa. La diretta conseguenza dell'uso di una matrice termoplastica è la possibilità di poter lavorare il composito a caldo, impossibile per un composito termoindurente. Tuttavia, l'aspetto negativo è rappresentato da una minore resistenza al calore di questi materiali. Un vantaggio dell'uso della matrice termoplastica è rappresentato dalla maggiore resistenza all'impatto. Mentre le matrici termoindurenti sono caratterizzate da un comportamento prevalentemente elastico, le matrici termoplastiche hanno una componente viscosa maggiore. Un materiale con comportamento puramente elastico, quando viene sottoposto ad uno sforzo, converte tutta l'energia assorbita in energia potenziale per poi restituire questa energia alla fine dello sforzo; sforzo applicato e deformazione sono quindi in fase fra loro. In un materiale termoplastico lo sforzo e la deformazione sono sfalsati di un certo angolo, indicato come δ . La natura viscoelastica viene esplicitata da fenomeni come il rilassamento degli sforzi e scorrimento viscoso o *creep*. Il rilassamento degli sforzi si verifica quando si applica una deformazione costante ad un materiale viscoelastico. Il materiale eserciterà uno sforzo decrescente nel tempo.

Lo scorrimento viscoso si ha invece quando il materiale viene sottoposto ad uno sforzo costante nel tempo. Il materiale subirà una deformazione che non è costante nel tempo (Figura 13).

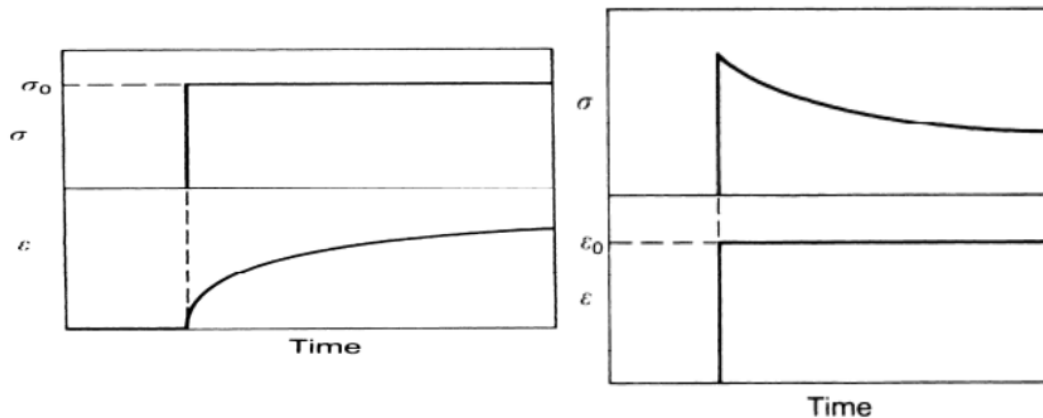


Figura 13 Scorrimento viscoso (a sinistra) e rilassamento degli sforzi (a destra)

La tangente dell'angolo δ indica il rapporto tra le due componenti del modulo del materiale indicati con E'' modulo dissipativo ed E' modulo conservativo: $\tan\delta = \frac{E''}{E'}$. Questo rapporto rappresenta il fattore di dissipazione del materiale esprimendo così l'efficienza di un materiale a dissipare l'energia quando questo viene sottoposto ad uno sforzo.

In tutte le tipologie di materiali compositi la matrice ha molteplici funzioni: una funzione protettiva nei confronti delle fibre, le quali si trovano riparate da agenti chimici o atmosferici che ne comprometterebbero le proprietà meccaniche; deve inoltre garantire una dispersione omogenea delle fibre nel composito e un trasferimento del carico alle fibre. Un parametro critico per i compositi fibrosi è l'adesione tra rinforzo e matrice la quale determina l'efficienza del trasferimento di carico tra matrice e rinforzo. Durante la propagazione di una cricca, ad esempio, l'energia associata alla rottura del materiale risulta essere nettamente maggiore a causa della presenza delle fibre le quali ostacolano la sua propagazione, e fornendo al composito una maggiore tenacità.

Per ottimizzare l'adesione rinforzo/matrice è necessario un elevato rapporto superficie/volume del rinforzo (maggior numero possibile di interazioni della superficie della fibra) e una compatibilità chimico-superficiale tra le due fasi. La richiesta dell'elevata area superficiale del rinforzo viene superata scegliendo il rinforzo fibroso che offre un rapporto di forma elevato, soprattutto nel caso di fibre aventi diametri di qualche micrometro. Siccome una bassa interazione tra fibra e matrice può comportare lo slittamento del rinforzo all'interno della matrice, riducendo drasticamente le proprietà meccaniche del composito, per migliorare questo parametro si possono sfruttare trattamenti superficiali sull'agente rinforzante. Molto spesso le

fibre sono trattate con degli opportuni agenti di accoppiamento, chiamato *sizing*, i quali modificando chimicamente la superficie della fibra permettono una migliore compatibilità della stessa con le catene polimeriche della matrice. Un altro fattore importante che determina le proprietà meccaniche del composito fibroso è l'orientazione delle fibre rispetto alla direzione dello sforzo. In generale si avrà massima resistenza quando lo sforzo è diretto parallelamente alla direzione della fibra mentre si avrà resistenza minore nella direzione ortogonale (anisotropia). A seconda dell'applicazione si può optare per un rinforzo unidirezionale (*Figura 14 a*), in due direzioni (*Figura 14 c*) o disperso nella matrice polimerica (*Figura 14 b*), sotto forma di fibra corta, con orientazione casuale così da restituire una modesta resistenza in tutte le direzioni.

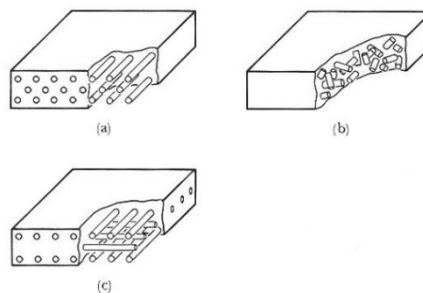


Figura 14 Orientazione fibre nei compositi

RICICLO DEI MATERIALI COMPOSITI

Tuttavia, un grande problema di questo tipo di compositi è il riciclo a fine vita in quanto per loro natura, sono dei materiali multifasici che necessitano di una separazione delle singole componenti tramite opportuni trattamenti che ne consentano il recupero delle materie prime utilizzate per la fabbricazione. A tal proposito recentemente si cerca di riciclare questo tipo di materiali seguendo tre metodologie di riciclo: meccanico, termico e chimico. Il primo tipo di riciclo è eseguito in due fasi. In una prima fase si ottengono dei pellet con una grandezza di circa 50-100mm i quali verranno ulteriormente tritati nella seconda fase fino all'ottenimento di una polvere. Questo metodo danneggia le fibre diminuendo le loro proprietà meccaniche. Il prodotto di questo riciclo può essere usato come rinforzo per la preparazione di un nuovo materiale composito²⁸.

Il riciclo chimico prevede la degradazione della matrice polimerica attraverso il trattamento con acidi basi o solventi a seconda del materiale da trattare. Come per il riciclo meccanico, il materiale deve essere ridotto in frammenti più piccoli al fine di favorire il contatto tra il materiale e l'agente chimico. In questo processo la degradazione delle fibre è limitata al solo

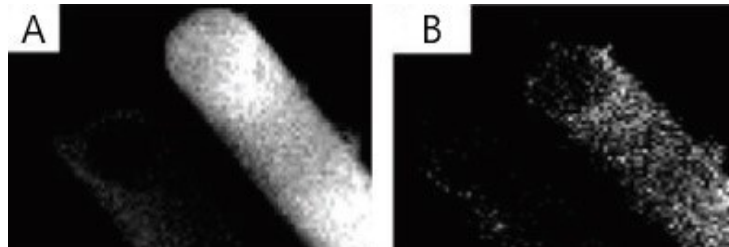
trattamento meccanico nella prima fase del processo. Le fibre necessitano di un post trattamento per rimuovere gli eventuali residui di matrice e/o solvente.²⁹

Il riciclo termico prevede invece un trattamento ad alte temperature del composito. Questo tipo di riciclo può essere suddiviso in tre macrocategorie: incenerimento, processi a letto fluido e pirolisi. Il primo tipo di riciclo termico prevede la combustione del composito a fini di recupero energetico. Gli altri due metodi invece permettono la degradazione selettiva della matrice e daranno come prodotto delle fibre riutilizzabili per dei nuovi compositi. La temperatura a cui si conduce il processo risulta di estrema importanza per la qualità delle fibre recuperate. Basse temperature determinano una degradazione della matrice incompleta, restituendo delle fibre ricoperte frazioni di fibra non degradata, andando a danneggiare l'adesione della fibra nella futura applicazione, mentre temperature troppo alte rischiano di degradare anche la fibra, compromettendo le sue proprietà meccaniche.³⁰

I processi a letto fluido prevedono una prima macinazione dei materiali di scarto da trattare. Questi vengono introdotti in una prima camera dove è presente un letto di silice. La camera è scaldata a 450-550 °C ed il sistema è fluidizzato da una corrente di aria calda. Le condizioni del reattore permettono la separazione del materiale in una frazione volatile ed una frazione solida rappresentata dalle fibre. Il flusso d'aria oltre a fluidizzare il letto permette il trasporto della frazione volatile in una camera secondaria in cui si procede con l'ossidazione che avviene alla temperatura di 1000 °C³¹.

Il processo di pirolisi prevede un trattamento termico dei compositi sotto atmosfera inerte. Le temperature adottate in questo tipo di processo variano dai 450 ai 700 °C. Nel processo di pirolisi la matrice del composito andrà incontro a cracking per dare due frazioni, una incondensabile ed una condensabile. La frazione condensabile è formata da una miscela di idrocarburi, prevalentemente aromatici, che può essere utilizzata come combustibile per alimentare il processo di pirolisi³². La frazione solida del processo è rappresentata dalle fibre e dal *char*, residui carboniosi derivanti dalla degradazione della matrice. La mancata rimozione del *char* comprometterebbe l'adesione della fibra di carbonio con la matrice polimerica durante la successiva applicazione andando ad impattare negativamente sulle proprietà meccaniche finali del materiale composito. Perciò, al fine di eliminare il *char* si sfrutta un addizionale processo di ossidazione, il quale deve essere altamente selettivo verso l'ossidazione del carbonio amorfo, costituente il *char*. Le condizioni operative mediante il quale viene condotta questa addizionale ossidazione porta ad una degradazione totale del carbonio amorfo. Nonostante l'ottima selettività del processo, le fibre di recupero presentano una superficie

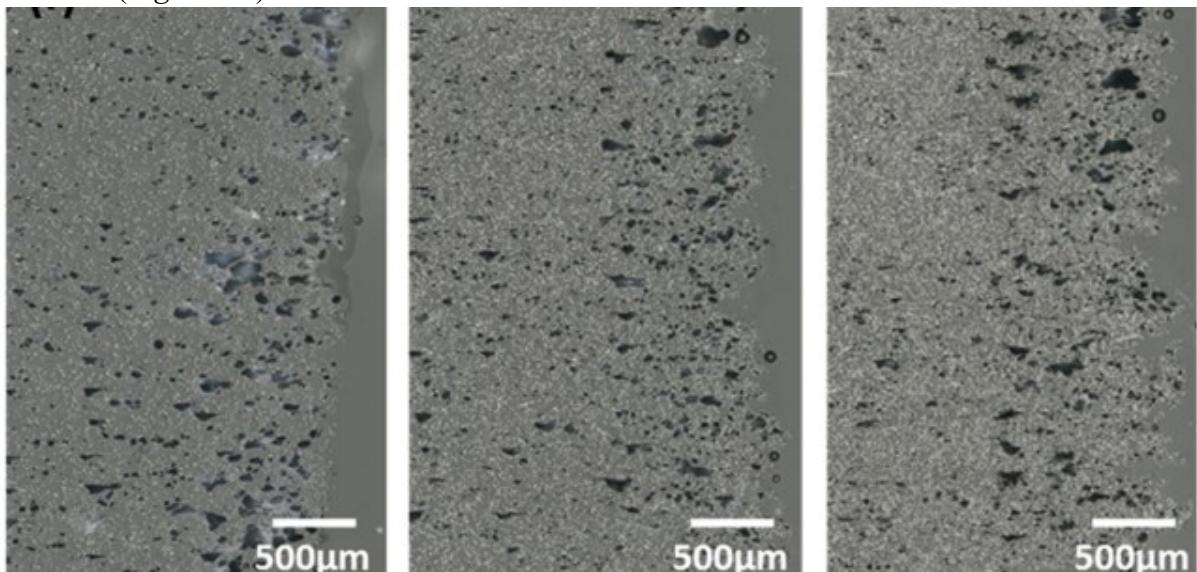
parzialmente ossidata che conferisce alla fibra maggiore adesione alla matrice polimerica, ad esempio epossidica (*Figura 15*).³⁰



*Figura 15 Immagine SEM di fibra di carbonio riciclata con mappe EDX per carbonio (A) e per l'ossigeno (B)*³³

1.3.1 COMPOSITI PER L'ADDITIVE MANUFACTURING

La stampa 3D di materiali polimerici “puri”, ovvero senza alcun tipo di rinforzo, genera manufatti destinati ad applicazioni prototipali a causa delle proprietà meccaniche inferiori alle tecniche di produzione convenzionali. La ricerca per migliorare le proprietà degli stampati ha portato all'introduzione di materiali compositi per la stampa 3D. Uno studio del 2014³⁴ ha indagato le caratteristiche di provini ottenuti da compositi a base di ABS rinforzati con fibre di carbonio. I provini sono stati ottenuti attraverso FDM e stampaggio a compressione e si è visto come i primi presentavano una porosità crescente con l'aumento del contenuto di fibra di carbonio (*Figura 16*).



*Figura 16 Immagini SEM di superficie di rottura di provini di ABS con 10, 20 e 30% di fibra (da sinistra a destra). Si nota come vi sia un aumento della porosità*³⁴

Si è visto come la tecnica FDM riesca ad allineare le fibre nella direzione del flusso di stampa e allo stesso tempo distribuirle uniformemente nella matrice³⁴. L'aggiunta di fibre di carbonio comporta una serie di vantaggi che ampliano le possibili applicazioni della stampa 3D. Le fibre di carbonio aumentano le proprietà meccaniche del materiale come rigidità e resistenza a trazione permettendo, quindi, di sfruttare la versatilità dell'*additive manufacturing* per creare oggetti ad alto valore aggiunto che potranno essere utilizzati in applicazioni funzionali che richiedono notevoli prestazioni meccaniche unite all'accuratezza dei dettagli che si possono ottenere con la stampa 3D. Il gruppo di ricerca ha ottenuto ottimi risultati per i provini di ABS rinforzati con fibre corte di carbonio. In particolare, hanno ottenuto dei valori di forza specifica del composito di 52.9 kN m/kg valore addirittura superiore alla forza specifica della lega di alluminio 6061-0 (45.9 kN m/kg)³⁴. Com'era già stato trattato precedentemente uno dei problemi annessi all'utilizzo di polimeri termoplastici in stampa 3D è la contrazione dell'oggetto durante il raffreddamento, che può sfociare nel fenomeno di *warping*. L'aggiunta di fibre di carbonio ha come beneficio, l'aumento della conducibilità termica con la contemporanea diminuzione del CTE; i materiali caricati con fibra di carbonio quindi raffreddandosi si contraggono in misura minore diminuendo l'incidenza del fenomeno del *warping*³⁵.

L'aggiunta di fibre di carbonio al polipropilene ha numerosi effetti positivi che rendono il composito derivante particolarmente interessante da un punto di vista applicativo. Tuttavia, per ottenere delle buone proprietà meccaniche risulta essenziale una buona adesione tra le fibre e la matrice³⁶. In questi casi, in cui non vi è buona compatibilità delle dei materiali selezionati, viene aggiunto nella formulazione un agente compatibilizzante il quale ha la funzione di rendere compatibili i materiali³⁷. Nello specifico il compatibilizzante avrà una parte apolare che permetterà l'instaurazione di interazioni con la matrice e una parte polare capace di instaurare interazioni con la superficie parzialmente ossidata della fibra di carbonio. Uno dei più comuni compatibilizzanti, adottato anche in questo elaborato di tesi, è rappresentato da polipropilene aggraffato con anidride maleica. L'anidride maleica risulta particolarmente reattiva nei confronti dei gruppi ossidati presenti sulla superficie delle fibre legandosi chimicamente³⁸ (*Figura 17*).

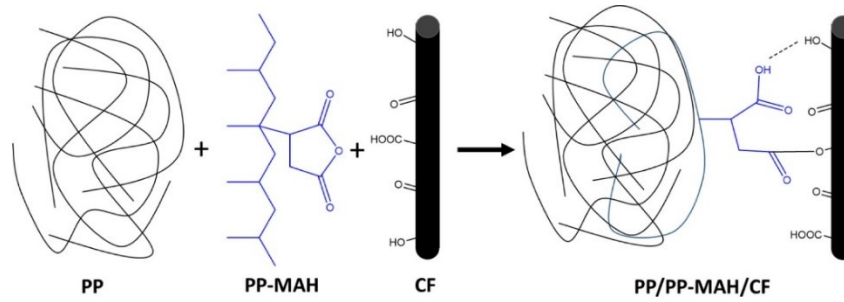


Figura 17 Compatibilizzazione PP con CF³⁹

La presenza del compatibilizzante facilita l'omogeneità della distribuzione delle fibre all'interno della matrice, massimizzando le proprietà meccaniche in determinati rapporti compatibilizzante/fibra⁴⁰. Le fibre appaiono allineate lungo il flusso di stampa favorendo l'anisotropia del materiale il quale esibisce un aumento delle proprietà meccaniche lungo la direzione di stampa. La presenza delle fibre determina un aumento del coefficiente di scambio termico il quale permette un raffreddamento omogeneo durante la stampa diminuendo il fenomeno del *warping* fenomeno che si verifica maggiormente nella stampa di materiali che presentano una frazione cristallina come il polipropilene. Come effetto negativo dell'aumento del modulo elastico si ha la rottura fragile del composito che quindi perde parte della sua tenacità divenendo più rigido⁴⁰.

Il PLA risulta essere un materiale ampiamente utilizzato per la stampa 3D. L'aumento delle proprietà meccaniche conferma la buona adesione fibra matrice nel composito. In particolare, si ha un aumento del modulo elastico e resistenza a trazione a dimostrazione del fatto che lo stress imposto al materiale viene efficacemente scaricato sul rinforzo⁴¹. Un ulteriore aumento delle proprietà meccaniche si ottiene utilizzando come rinforzo fibre di carbonio continue⁴². Le immagini SEM di sezioni trasversali di filamenti stampati tramite FDM hanno dimostrato la prevalente orientazione delle fibre lungo la direzione di stampa⁴³ (Figura 18).

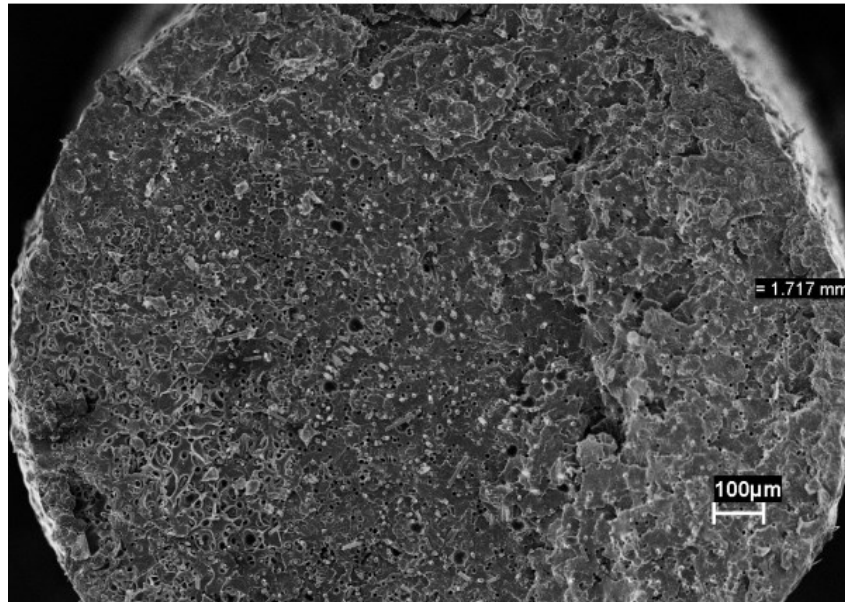


Figura 18 Sezione trasversale filamento di PLA-CF. Risulta evidente l'orientazione delle fibre lungo la direzione di estrusione⁴³

2 SCOPO DELLA TESI

L'era moderna è caratterizzata da uno sviluppo tecnologico senza precedenti aumentando di conseguenza l'impiego di materiali compositi ad alte prestazioni come i CFRP. La crescente domanda di questi materiali porta con sé il rovescio della medaglia, ovvero l'aumento di materiali di scarto, provenienti da scarti di produzione o materiali a fine vita. Le fibre di carbonio (CF) in essi contenute sono un materiale particolarmente costoso ad alto valore aggiunto che, conseguentemente, necessita di un recupero e negli ultimi anni si sta incentivando il riutilizzo di questo materiale di rinforzo ad alte prestazioni. Le fibre ottenute dal riciclo, derivando da pezzi di dimensioni irregolari, hanno una lunghezza varia che non permette la loro applicazione in forma di fibra lunga. In questo contesto la stampa 3D, richiedendo agenti rinforzanti di dimensioni micrometriche, è un possibile campo per il riutilizzo delle CF riciclate. Questo progetto di ricerca ha come obiettivo quello di validare l'utilizzo delle fibre di carbonio riciclate, ottenute tramite un processo di piro-gassificazione, per l'ottenimento di compositi per stampa 3D. Partendo da un precedente lavoro di tesi⁴⁴, sono stati formulati e studiati materiali compositi a matrice termoplastica rinforzati con fibre di carbonio riciclate in diverse quantità (5 e 10%wt). Come matrici termoplastiche si è scelto di utilizzare l'acido polilattico (PLA) che è uno dei materiali più comunemente impiegati per la stampa 3D, e polipropilene (PP) che essendo facilmente riciclabile potrebbe portare alla formulazione di un materiale composito interamente da riciclo. Il PP, essendo altamente cristallino, presenta fenomeni di *warping* che limitano il suo impiego in stampa 3D²⁶. È stato però dimostrato che se additivato di fibre di carbonio, l'entità di questo fenomeno si riduce permettendo di ampliare lo spettro di utilizzi di questo materiale.

I materiali compositi da noi formulati sono stati estrusi al fine di ottenere filamenti con diametri omogenei da utilizzare per la stampa 3D di provini che sono poi stati caratterizzati termicamente mediante Analisi termogravimetrica (TGA) e calorimetria a scansione differenziale (DSC) e meccanicamente attraverso analisi dinamico meccanica (DMA) e test di trazione. Allo scopo di indagare gli effetti della superficie ossidata delle CF riciclate³³, la quale potrebbe modificare l'adesione della fibra con la matrice termoplastica, le proprietà dei materiali ottenuti sono state confrontate con quelle di formulazioni simili ma contenenti fibre di carbonio vergini.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 STUDIO DI COMPOSITI A MATRICE ACIDO POLILATTICO RINFORZATI CON FIBRE DI CARBONIO

L'attività svolta in questo tirocinio risulta essere il proseguimento di un lavoro precedentemente svolto dal Dottor D. Giuliani⁴⁴ focalizzato sullo studio delle proprietà termiche e meccaniche di materiali compositi per stampa 3D a base di PLA rinforzati con fibre di carbonio vergini (PLA-V) e riciclate (PLA-R). In particolare, erano stati studiati compositi di PLA con un contenuto di fibre pari al 5 e 10% in peso. Il rinforzo era stato addizionato alla formulazione sottoforma di fibre corte con lunghezza media pari a 7mm. Il sizing delle fibre vergini è stato eliminato scaldando a refluxo le fibre con acetone. La matrice insieme alle fibre sono state messe in un miscelatore bivate riscaldato per fondere la matrice ed incorporare le fibre. Le analisi effettuate, tuttavia, hanno messo in evidenza che durante il processo di *compounding* le fibre subiscono un drastico calo della loro lunghezza fino ad arrivare ad un valore medio di circa 200µm. Il composito ottenuto è stato macinato al fine di ottenere dei pellets. I Pellets sono stati lavorati in un apposito estrusore per l'ottenimento di un filamento stampabile in 3D avente diametro costante pari a 1.75mm. I filamenti ottenuti sono stati caratterizzati termicamente. Sono state eseguite analisi TGA al fine di determinare la stabilità termica dei compositi e confermare la frazione in peso di fibre presenti in essi. Si riportano i termogrammi ottenuti in *Figura 19*.

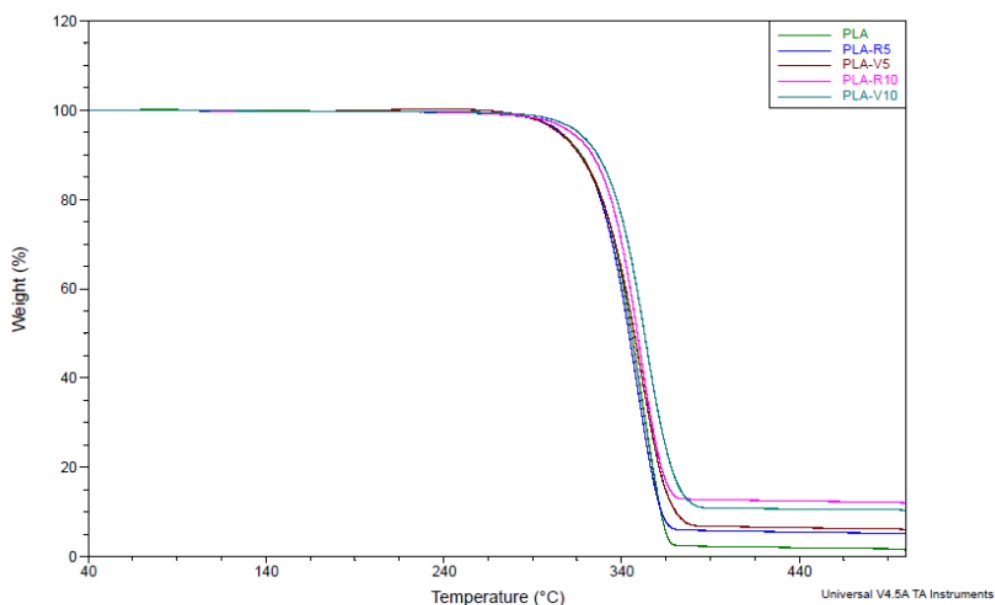


Figura 19 Termogrammi TGA dei filamenti: PLA puro (curva verde), PLA-R5 (curva blu), PLA-V5 (curva marrone), PLA-R10 (curva rosa) e PLA-V10 (curva verde)⁴⁴

Dai termogrammi ottenuti si evince la maggiore stabilità termica dei compositi con maggior contenuto di fibra, evidenziata dalle più alte temperature di inizio degradazione. Le analisi sono state condotte in atmosfera inerte per poi eseguire un raffreddamento ed una nuova rampa di riscaldamento in aria per assicurare la completa degradazione selettiva della matrice. Tuttavia, non avendo una variazione di peso in atmosfera ossidante insieme alla possibilità di avere una degradazione della fibra, è stato deciso di determinare il contenuto del rinforzo analizzando il termogramma acquisito nella sola atmosfera inerte. Il contenuto di fibra ottenuto dal residuo di queste analisi appare in accordo con il contenuto teorico delle diverse formulazioni.

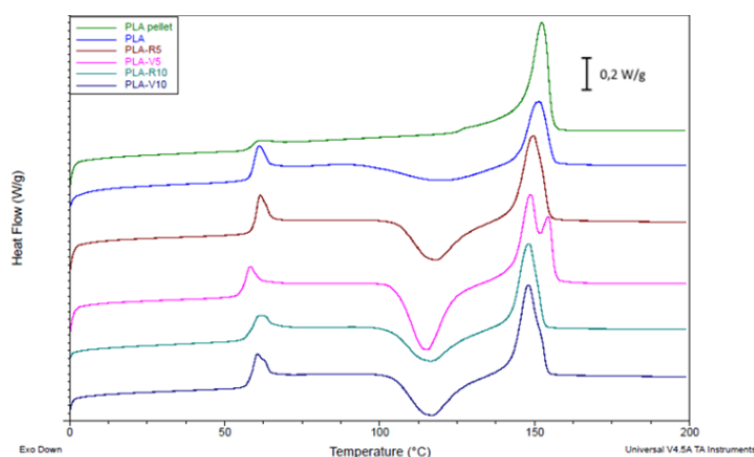


Figura 20 Termogrammi DSC del pellet di PLA (curva verde) e filamenti prodotti: PLA puro (curva blu), PLA-R5 (curva marrone), PLA-V10 (curva rosa), PLA-R10 (curva verde), PLA-V10 (curva blu)⁴⁴

Le proprietà termiche dei compositi sono state determinate attraverso la calorimetria a scansione differenziale DSC (*Figura 20*). La presenza di fibre di carbonio non determina un cambiamento della T_g dei compositi che risulta essere di circa 56°C . Le fibre influenzano invece le temperature di fusione dei materiali analizzati. In particolare, si ha un leggero abbassamento di queste temperature a causa della migliore conduttività dei compositi data dalla presenza delle fibre di carbonio. Si passa da una T_m di 151°C per il PLA puro, a una T_m di 148°C per le formulazioni contenenti il 10% di fibra. La migliore conduttività termica è stata dimostrata dalle misure di capacità termica. Dalle analisi svolte si osserva come all'aumentare del contenuto di fibra si ha un abbassamento della capacità termica del materiale. Inoltre, come si può notare in *Figura 20*, le fibre di carbonio svolgono il ruolo di agente nucleante. Questo effetto è visibile dal netto aumento dell'entalpia di *cold crystallization*, da 15J/g per il PLA puro a $25\text{-}35\text{J/g}$ per le formulazioni di PLA-CF.

Al fine di determinare le proprietà viscoelastiche dei filamenti sono state eseguite analisi DMA (*Figura 21*). L'aggiunta delle fibre di carbonio provoca un aumento della rigidità del materiale composito, come dimostrato dall'aumento del modulo conservativo (E') all'aumentare del contenuto di fibre di carbonio. Come si può notare dal grafico riportato in *Figura 21*, la temperatura alla quale si ha diminuzione del modulo elastico risulta essere maggiore per i materiali con un maggiore contenuto di fibra.

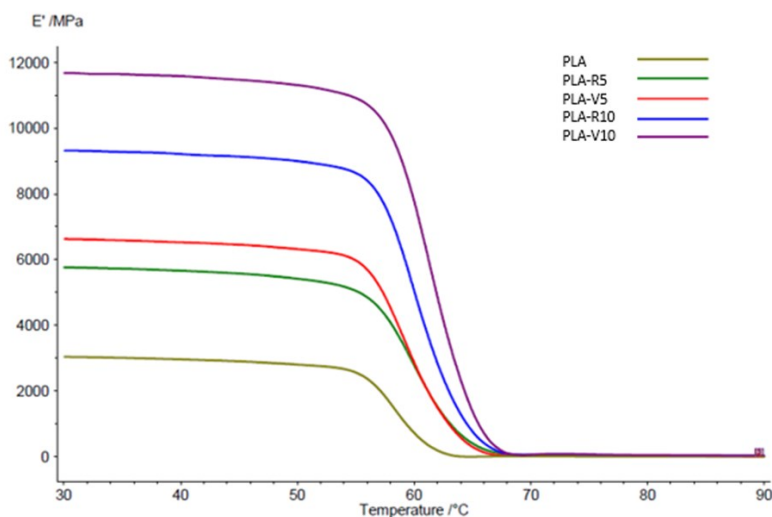


Figura 21 Analisi DMA filamenti PLA

3.1.1 CARATTERIZZAZIONE STAMPATI COMPOSITI A MATRICE ACIDO POLILATTICO RINFORZATI CON FIBRE DI CARBONIO

In questo lavoro di tirocinio i filamenti di materiale composito precedentemente formulati⁴⁴ sono stati stampati in 3D al fine di ottenere dei provini adatti alla caratterizzazione termica (DSC e determinazione del coefficiente di espansione termica) e meccanica (analisi meccanico dinamica e prova di trazione). In *Figura 22* si mostrano i provini di PLA puro e PLA rinforzato con fibre di carbonio.

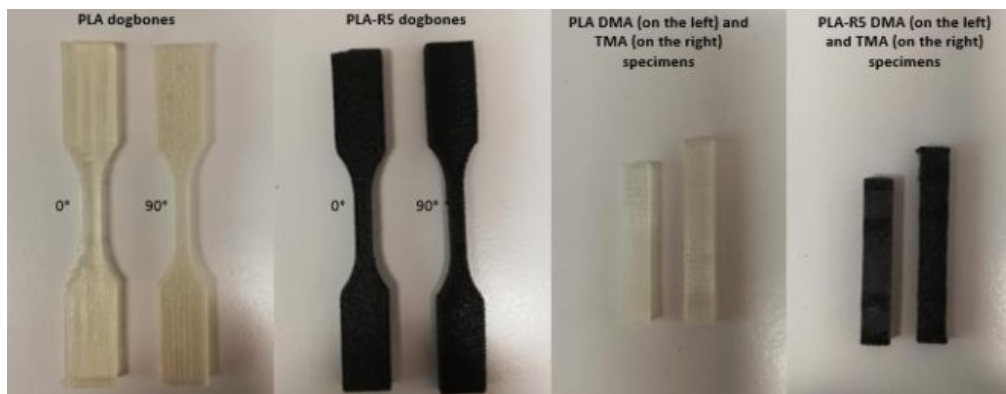


Figura 22 Provini stampati 3D di PLA puro e PLA-R5

provini sono stati stampati con due differenti orientazioni di stampa. Sono stati stampati provini che presentavano una orientazione dei layers paralleli all'asse di misura delle proprietà meccaniche (0°) e dei provini aventi l'orientazione dei layers ortogonali all'asse di misura (90°).

In particolare, sono stati ottenuti e analizzati campioni di PLA rinforzato con il 5 e il 10% di fibre di carbonio vergini (PLA-V5 e PLA-V10) e riciclate (PLA-R5 e PLA-R10) (Tabella 1) e i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli di provini di PLA puro.

Agente rinforzante	Codice campione	% Fibra composito
Fibre di carbonio riciclate	PLA- R5	5
	PLA-R10	10
Fibre di carbonio vergini	PLA-V5	5
	PLA-V10	10

Tabella 1 Formulazioni compositi

Le proprietà termiche dei provini stampati 3D sono state determinate mediante analisi DSC. Dai risultati delle analisi si osserva una variazione della T_g che passa da 58 °C per il materiale puro a 55 °C per le formulazioni. Come si può osservare dai tracciati dopo la temperatura di 100 °C, nei compositi vi è la presenza di un picco negativo. Questo picco rappresenta la *cold crystallization* del materiale che si verifica quando le catene i movimenti rotazionali sono sbloccati, a temperature superiori la T_g . Il materiale quando subisce un rapido raffreddamento, non ha il tempo necessario per sviluppare la cristallinità. Il materiale, quindi tenderà ad aumentare il suo grado di cristallinità quando le catene saranno libere di riarrangiarsi e formare domini cristallini. La temperatura di fusione subisce un lieve shifting a temperature più basse. Il PLA puro presenta una T_m di 150 mentre i PLA-R10 e PLA-V10 fondono a 148 °C. Il tracciato DSC del PLA-V5 presenta un doppio picco di fusione a circa 149 °C. Il doppio picco osservato può rappresentare la presenza di due domini cristallini differenti caratterizzati da due differenti temperature di fusione. Il grado di cristallinità dei differenti provini risulta essere pressoché nulla. I provini essendo ottenuti tramite stampa 3D, durante la deposizione dei layer si ha un rapido raffreddamento del filamento che non permette lo sviluppo della cristallinità del materiale. In sono riportati i risultati ottenuti dalle analisi DSC. In *Figura 23* sono riportati i tracciati DSC a confronto.

	T_g (°C)	T_{cr} (°C)	ΔH_{cr}	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ (%)
PLA Puro	58±1	120±4	15,9±2,1	150±2	17,0±1,2	1±2
PLA-R5	55±1	117±0	28,7±0,3	149±1	28,4±0,5	0±0
PLA-R10	55±0	119±1	25,4±0,3	148±0	26,0±0,3	1±0
PLA-V5	55±1	117±1	27,6±0,1	149±0	29,0±0,7	1±1
PLA-V10	55±0	118±1	28,0±1	148±0	30,0±0,5	2±1

Tabella 2 Termogrammi DSC provini stampati

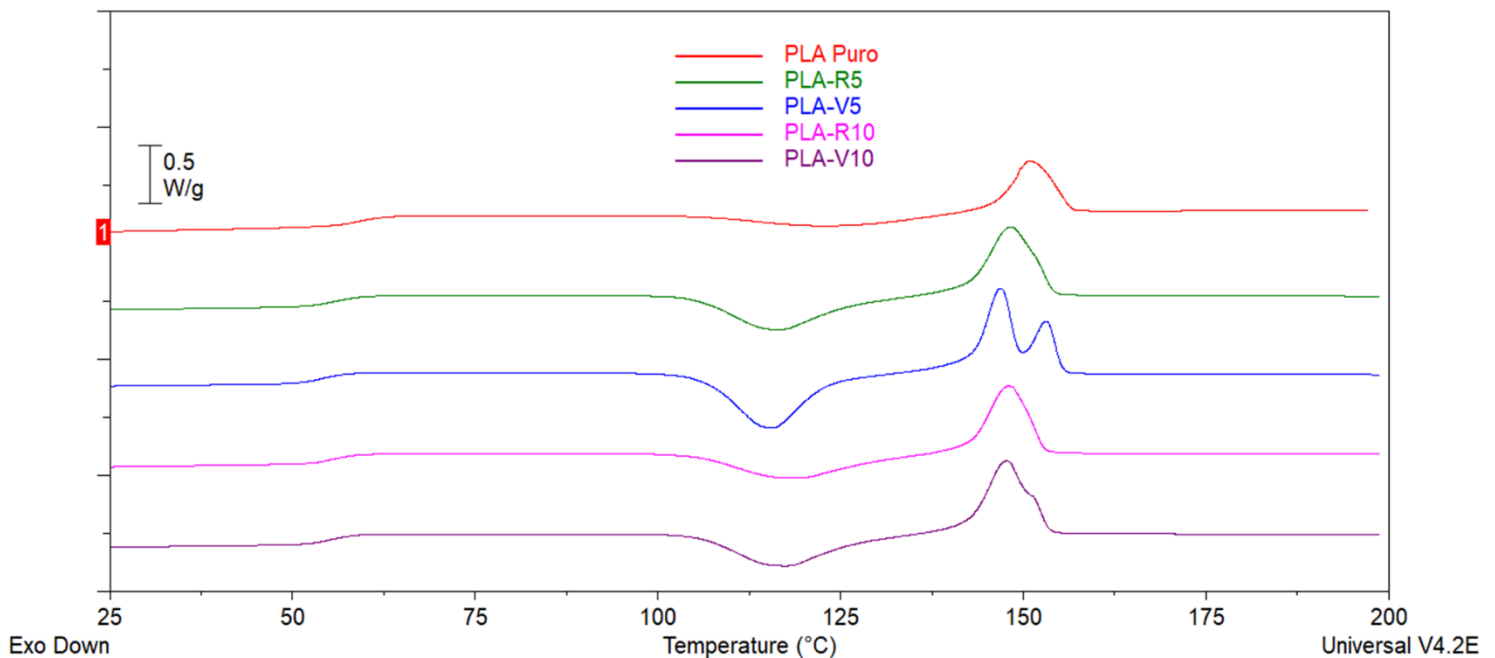


Figura 23 Tracciati DSC provini stampati

Tutti i campioni sono stati analizzati mediante DMA nel range di temperatura compreso tra 30 e 95°C (Figura 24 e Tabella 3).

Come si può notare dagli spettri riportati in Figura 24, all'aumentare del contenuto di rinforzo il modulo elastico del materiale aumenta. Le analisi effettuate mettono inoltre in evidenza che compositi con lo stesso contenuto di fibre di carbonio vergini o riciclate mostrano valori di E'

comparabili. Questa caratteristica è più evidente nello stampato rispetto al filamento, ed indica dunque una più difficile dispersione ed omogeneizzazione iniziale delle fibre di riciclo, che occorre ricordarlo, sono prive di trattamenti superficiali. La similitudine nel comportamento dello stampato è dunque un indice positivo, poiché implica che le problematiche possono essere sormontate tramite una ulteriore ottimizzazione del processo iniziale di dispersione della fibra. Il simile comportamento termo-meccanico dei compositi contenenti le fibre riciclate rispetto a quelli contenenti le vergini, inoltre, può rappresentare la prova dell' idoneità delle CF riciclate nel settore di *additive* manufacturing. Inoltre, la lieve differenza nel valore di E' può derivare dalla lunghezza delle fibre non totalmente omogenea la quale presenta un valore di lunghezza medio di $200\mu\text{m}$. Una disomogeneità della lunghezza della fibra (la fibra viene rotta in modo casuale durante i processi di miscelazione e pellettizzazione del composito) può portare ad ottenere campioni dello stesso tipo di materiale con differenti proprietà meccaniche. Più precisamente, le fibre di carbonio di lunghezza maggiore all'interno di uno stampato 3D provocano un effetto rinforzante più efficiente rispetto a fibre di lunghezza inferiore⁴⁵.

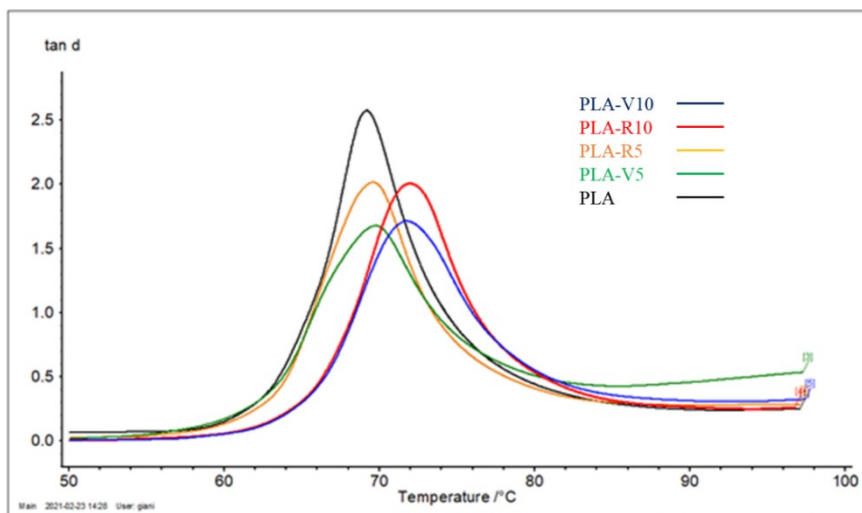
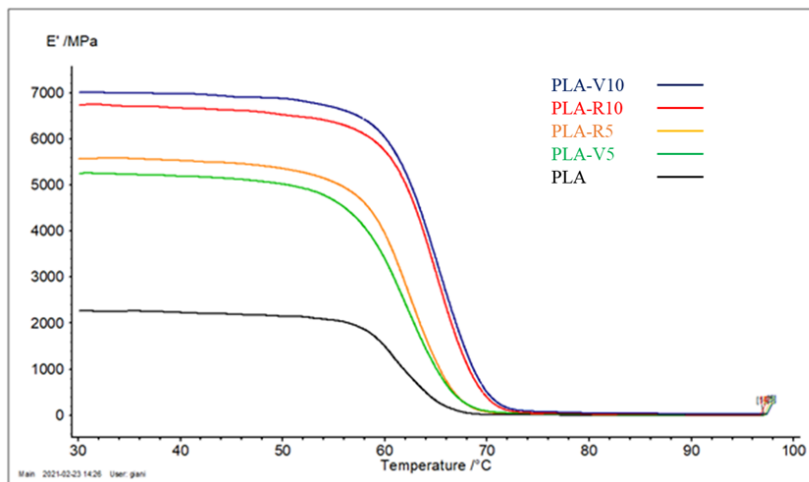


Figura 24 Modulo conservativo (in alto) e $\tan\delta$ (in basso) dei materiali analizzati

I dati riportati in *Tabella 3* mostrano un leggero aumento dell'onset del modulo elastico di tutti i materiali compositi rispetto al PLA puro, dimostrando una ridotta mobilità delle catene macromolecolari causata dalla presenza del rinforzo, che è comunque decisamente più evidente in presenza del 10% di fibra di carbonio.

Composito analizzato	E' 30 °C (MPa)	Onset (°C)	Tanδ (°C)	Valore Tanδ
PLA	2270±127	58±0,5	69±0,2	2,67±0,4
PLA-R5	5768±663	58±0,0	70±0,0	1,98±0,1
PLA-R10	6768±162	61±0,0	72±0,0	2,03±0,1
PLA-V5	5275±418	59±5	69±1	1,55±0,1
PLA-V10	7120±148	60±0,0	72±0,0	1,66±0,04

Tabella 3 Risultati analisi DMA

Contemporaneamente si nota un aumento del valore di temperatura del picco del tanδ, *loss factor* o *damping factor*, all'aumentare del contenuto di CF (*Tabella 3* e *Figura 24*).

Questo comportamento può essere dovuto all'inibizione del movimento delle catene macromolecolari a causa della presenza delle fibre di carbonio. Dalla definizione del fattore di dissipazione: $\tan\delta = \frac{E''}{E'}$, i materiali rinforzati hanno un angolo di sfasamento più piccolo perché sono più rigidi ed in quanto tali hanno un maggior comportamento elastico. Invece, il PLA puro se paragonato ai compositi risulta avere un contributo delle proprietà viscoso maggiore; le catene macromolecolari sono più libere di muoversi, poiché non vi è l'impedimento determinato dalle fibre di carbonio. Inoltre, osservando il valore dell'intensità massima dei picchi di tanδ si nota come i materiali possono essere suddivisi in materiali con fibre vergini e materiali con fibre riciclate. Questi ultimi presentano un'altezza del picco maggiore rispetto alla controparte con fibre vergini. Di conseguenza i materiali con fibre riciclate hanno un contributo viscoso maggiore, indice di una maggiore inibizione della libertà di movimento delle catene.

Lo strumento utilizzato per ottenere i termogrammi DMA è stato calibrato in modalità TMA al fine di poter determinare il coefficiente di espansione termica (CTE) dei materiali formulati. I campioni, posti all'interno della fornace, vengono solamente riscaldati senza subire alcuna sollecitazione causata da forze esterne. Perciò, lo strumento registra gli scostamenti del *probe* di misura (dL) causati dalla dilatazione e/o contrazione del materiale. La derivata dello scostamento della sonda rispetto alla temperatura normalizzata per la lunghezza iniziale del campione L_0 (Eq 1) rappresenta il CTE del materiale.

$$Eq 1 \quad CTE = \frac{dL}{dT * L_0}$$

Le analisi sono state condotte in un range di temperatura che va da 30 a 100°C in quanto questi materiali presentano T_g intorno ai 60°C, come mostrato dalle analisi DSC. Intorno a questa temperatura, quindi, si avrà il rilassamento delle tensioni residue accumulate dal materiale che può comportare una variazione delle sue dimensioni. Osservando l'andamento ottenuto per il provino di PLA puro stampato a 0° (Figura 25) si vede come dopo una iniziale espansione, al di sopra della T_g si registra una contrazione del materiale. Ciò è dovuto alla mobilità che le macromolecole acquistano al di sopra della T_g e che permette loro di assumere la conformazione termodinamicamente più stabile a *random coil*. Le catene del materiale che inizialmente avevano una orientazione lungo la direzione di stampa (e parallela all'asse della misura in questo caso) tendono a ripiegarsi determinando una generale contrazione del materiale. I provini rinforzati mostrano un andamento molto diverso: in prossimità della T_g non si alcuna contrazione, ma si nota un innalzamento della pendenza della curva di dL . Questo comportamento può essere dovuto al rilassamento delle tensioni accumulate durante la stampa.

Ai fini del calcolo di CTE è stata analizzato il tratto lineare delle curve ottenute, cioè il tratto in cui il materiale si trova nella fase vetrosa(al di sotto della T_g).

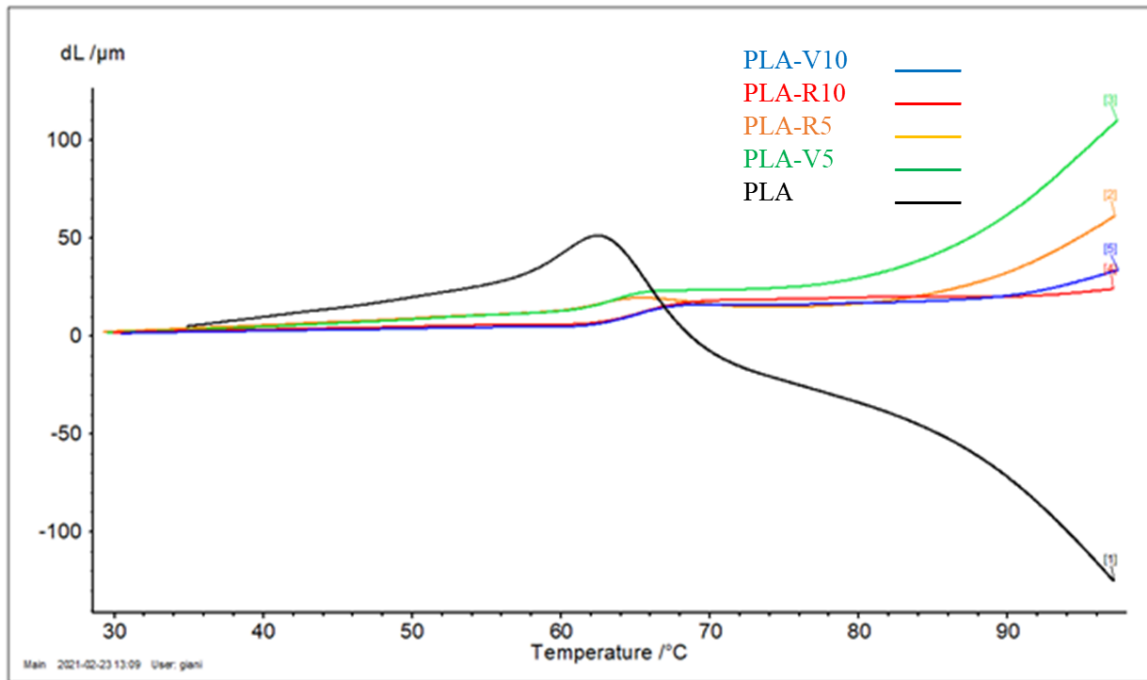


Figura 25 Termogramma TMA provini stampati a 0°

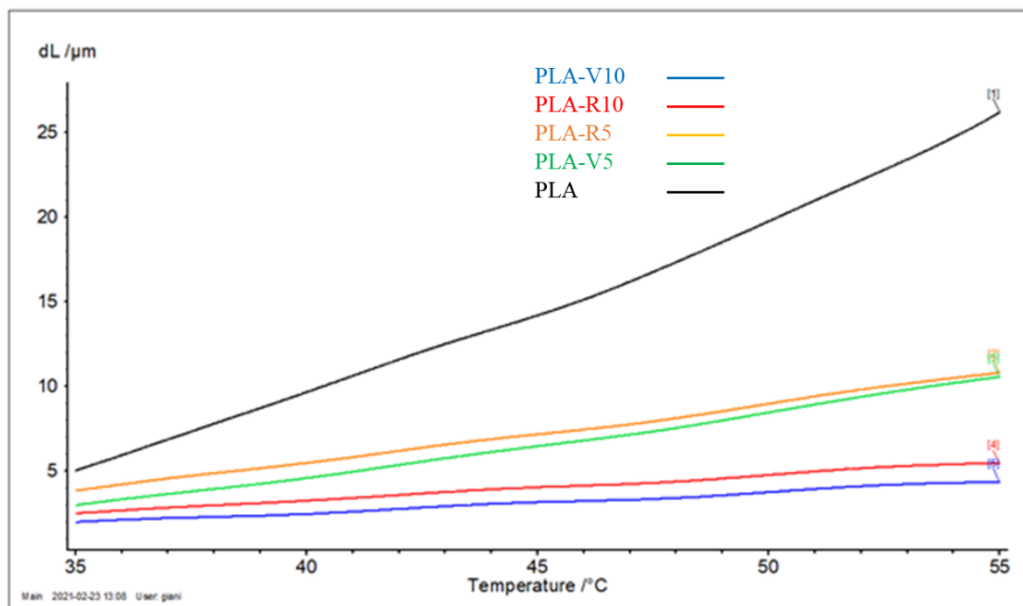


Figura 26 Termogramma TMA range lineare provini stampati a 0°

In *Figura 26* sono riportati i tracciati TMA dei provini stampati con una orientazione di 0°. Si può notare come il PLA puro è caratterizzato da un'espansione termica maggiore rispetto ai materiali rinforzati. Aumentando il contenuto di rinforzo (5 e 10%) l'espansione diminuisce. In particolare, si nota che i termogrammi dei provini aventi lo stesso contenuto di fibra di carbonio (PLA-V5 e PLA-R5, PLA-V10 e PLA-R10) risultano praticamente sovrapponibili. Questo comportamento dimostra che le fibre di carbonio riciclate hanno un effetto del tutto simile a quello delle fibre vergini sull'espansione termica del materiale. I provini contenenti il 10% di fibre di carbonio presentano la minore espansione termica fra i materiali analizzati, con un valore di CTE pari a $15,3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ per il PLA-R10 e $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ per il PLA-V10. Questo aspetto fornisce prove a sostegno della inibizione dell'espansione termica all'aumentare del contenuto fibre di carbonio. Questa osservazione sperimentale dimostra come le fibre di carbonio possano ridurre il fenomeno del *warping* negli oggetti stampati 3D, causato proprio da un'eccessiva contrazione dei materiali durante il raffreddamento. La ridotta contrazione dei materiali rinforzati può essere determinata dalla ridotta mobilità delle catene macromolecolari indotta dalla presenza delle fibre di carbonio nella formulazione.

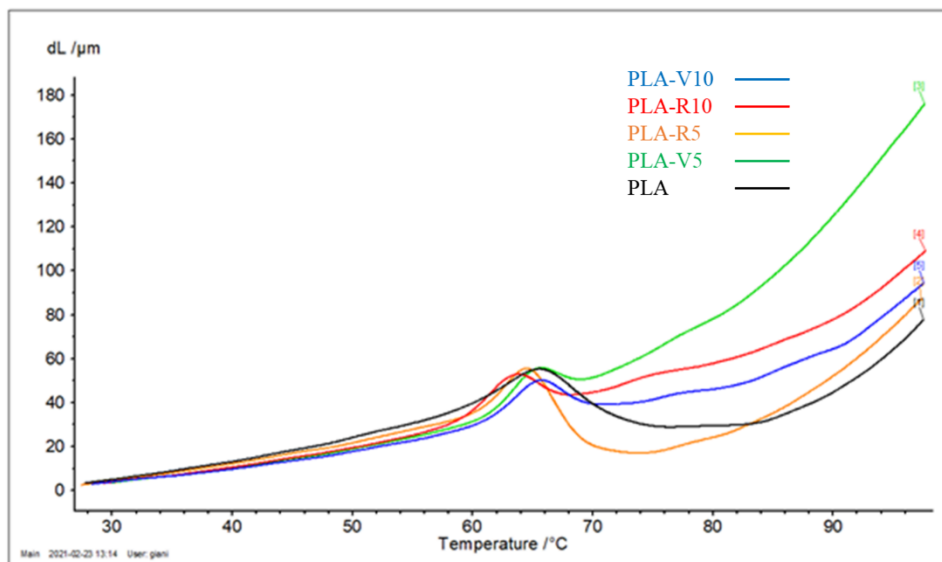


Figura 27 Termogramma TMA provini stampati a 90°

In *Figura 27* sono riportate le analisi dei provini stampati con un'orientazione ortogonale rispetto alla direzione di analisi (angolo di deposizione 90°) che risultano essere diverse da quelle dei provini stampati a 0° . In questo caso i provini di composito mostrano un andamento simile a quello del PLA puro. Inoltre, si osserva una generale espansione dei provini: non vi è contrazione assoluta del materiale (il *probe* non registra valori negativi). Il diverso comportamento mostrato da tutti i provini rispetto a quelli stampati a 0° , suggerisce che ci sia una parziale orientazione delle macromolecole durante la fase di stampa (*Figura 28*).

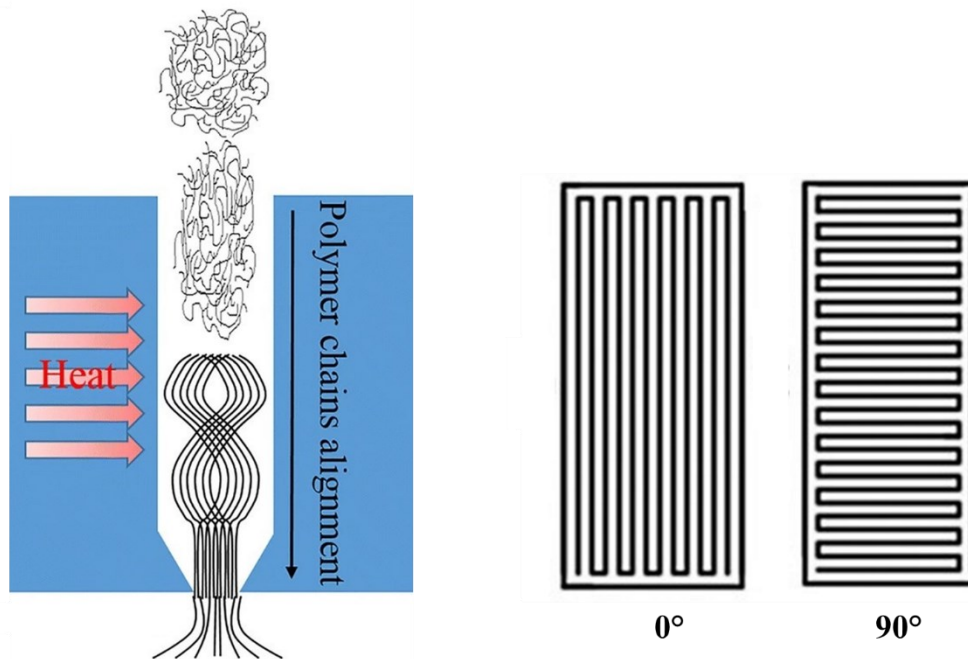


Figura 28 A destra è mostrato l'allineamento delle macromolecole durante la fase di stampa. A sinistra sono mostrate le orientazioni di stampa 0° e 90°

Se immaginiamo una catena macromolecolare allineata lungo l'asse X di un immaginario sistema di riferimento, quando la catena tende ad assumere la conformazione di random coil si avrà una contrazione rispetto all'asse X ma una espansione rispetto all'asse Y. A seconda della direzione in cui si andrà a registrare la variazione di dimensione, quindi, avremo un risultato diverso. Se la si registra lungo l'asse X (provini stampati a 0°) si vedrà una contrazione; se la si determina lungo l'asse Y (provini stampati a 90°), vedremo un'espansione.

Andando ad analizzare la parte lineare delle curve (*Figura 29*) anche in questo caso si osserva per il PLA puro una espansione maggiore rispetto ai materiali rinforzati. Tuttavia, i valori di CTE per i provini stampati a 90° (*Tabella 4*) risultano essere comparabili e non si delinea la chiara tendenza rilevata per gli stampati a 0°. Questo comportamento può essere determinato dalla rilevanza che assume l'interfaccia dei *layers* durante l'espansione minimizzando l'influenza del quantitativo di fibra. L'aspetto rilevante, comunque, è l'equivalenza del comportamento della fibra riciclata rispetto alla fibra vergine negli stampati 3D.

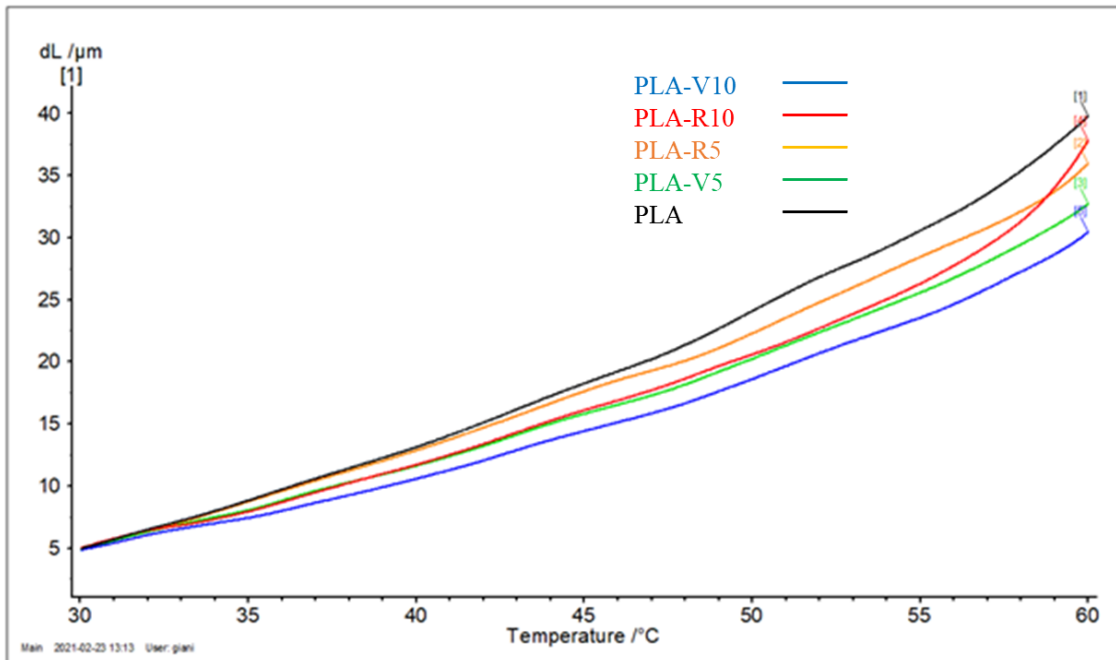


Figura 29 Tracciati TMA range lineare provini stampati a 90°

	Angolo deposizione (°)	CTE (10^{-6} 1/K)
PLA	0	104,6±4,7
	90	109,9±1,2
PLA-R5	0	35,1±1,1
	90	97,5±5,6
PLA-V5	0	38,2±1,6
	90	87,6±1,5
PLA-R10	0	15,3±0,2
	90	90,8±4,4
PLA-V10	0	12,5±1,5
	90	84,6±5,2

Tabella 4 Valori di CTE dei provini analizzati

Tutti i materiali compositi sono stati analizzati anche mediante test di trazione (*Figura 30 Figura 31 e Tabella 5*). Per fare ciò sono stati stampati dei provini ad osso di cane nelle due direzioni, 0° e 90°. Dalle prove di trazione sono stati ricavati il modulo elastico insieme a resistenza a trazione (σ_{max}) e comportamento a rottura (σ_b e ϵ_b). Come si può notare dai risultati riportati in *Tabella 5*, provini di PLA puro con orientazione 0° e 90°, presentano le medesime proprietà meccaniche. I materiali compositi, invece, presentano un comportamento anisotropo: le proprietà meccaniche dipendono dalla direzione di stampa. Se si considerano i provini stampati a 0°, come aspettatosi tutti i compositi presentano modulo elastico e resistenza a trazione superiore rispetto al PLA puro, mentre diminuisce la deformazione a rottura. Il PLA puro, quindi risulta un materiale più duttile rispetto al corrispondente composito. Andando a confrontare i materiali rinforzati, si nota che PLA-R10 e PLA-V10 presentano proprietà molto simili, mentre PLA-R5 mostra una resistenza a trazione circa il 25% più alta rispetto a PLA-V5. Questo comportamento può essere dovuto alla migliore adesione tra le fibre riciclate e la matrice di PLA, che determina un trasferimento del carico alle fibre più efficiente. Si deve tenere presente che le fibre riciclate subiscono un processo di piro-gassificazione che tende a ossidare la loro superficie, con la formazione di gruppi che possono interagire con la matrice organica. Una buona adesione fibra-matrice porta all'ottenimento di stampati con un minore presenza di vuoti restituendo un materiale con proprietà meccaniche migliori.

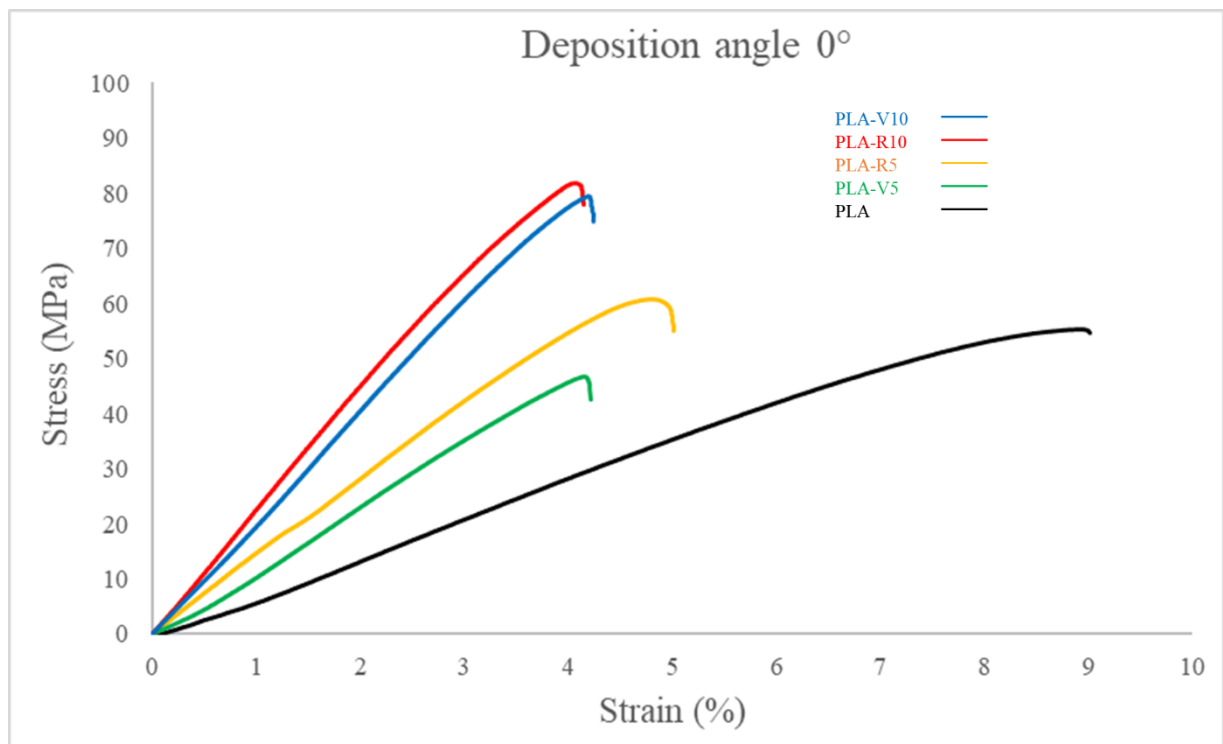


Figura 30 Curve sforzo-deformazione provini stampati a 0°

In Figura 31 sono riportate le curve di sforzo deformazione dei provini ottenuti con un angolo di deposizione di 90°. I risultati ottenuti mostrano andamenti differenti rispetto a quelli appena descritti (Figura 30), confermando l'anisotropia dei materiali compositi dovuta alla presenza delle fibre di carbonio orientate nella direzione di stampa. I provini di composito rinforzati con fibre di carbonio riciclate stampati a 90° esibiscono delle proprietà migliori rispetto a quelli contenenti fibre vergini indipendentemente dalla quantità di fibra presente. Questo risultato suggerisce la presenza di una migliore adesione fibra/matrice, dovuta probabilmente all'ossidazione della superficie delle fibre che avviene durante i processi di piro-gassificazione. Il fattore determinante per queste curve risulta essere l'adesione fra i vari *layer*. L'estrusione del materiale con fibre di carbonio risulta meno omogenea in quanto matrice e fibra non sono propriamente compatibili. Questa incompatibilità determina la generazione di microvuoti durante la stampa, i quali sono dei centri di propagazione della cricca del materiale sottoposto ad uno sforzo avendo come effetto finale una diminuzione delle proprietà meccaniche che risulta essere evidente anche quando si va ad indagare l'adesione fra i *layer*. Inoltre, le fibre di carbonio rendono il materiale maggiormente conduttivo e quindi aumentano la velocità di raffreddamento. In questo modo la diffusione interfacciale delle catene macromolecolari dei vari *layer* viene ridotta determinando una minore adesione, come è possibile notare dalle minori proprietà meccaniche misurate. Oltre a questo effetto si ha anche l'aumento della viscosità del

fuso determinato dal contenuto di fibra. Un fuso più viscoso determina la deposizione di un layer con una maggiore stabilità geometrica limitando la superficie il contatto con il layer sottostante e determinando una minore adesione fra di essi. Questi ragionamenti trovano dimostrazione nell'abbassamento del carico massimo degli stampati a 90° di PLA-CF rispetto al PLA puro. Il PLA-R10 presenta una diminuzione del carico massimo del 50% rispetto al provino stampato a 0°, 82,8 MPa contro 41,3 MPa, il quale risulta inferiore al valore ottenuto per il PLA puro. Il PLA-V10 ha una riduzione dello stress massimo maggiore del 50% raggiungendo un valore di 33,5 MPa. In *Tabella 5* sono riportati i risultati delle analisi.

	Angolo di deposizione (°)	E' (GPa)	σ_{max} (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b
PLA Puro	0	0,63±0,07	55,1±5,5	54,5±5,8	8,7±0,3
	90	0,61±0,07	50,3±5,5	48±4,1	9,6±1,4
PLA-R5	0	1,56±0,17	61,8±2	58,7±2	5±0,7
	90	0,96±0,06	32,8±1,7	30,5±0,9	7,6±0,5
PLA-V5	0	1,18±0,9	47,2±2,6	46,5±2,9	4,7±0,3
	90	0,93±0,03	29±2,9	26,8±1,8	4,9±0,5
PLA-R10	0	2,02±0,10	82,8±0,8	81,2	4,4±0,2
	90	1,03±0,21	41,3±3	39,1±3,2	5,7±0,4
PLA-V10	0	1,77±0,16	80,1±2,5	77,8±3,1	5±0,5
	90	0,96±0,17	33,5±0,8	30,7±0,7	5,9±0,4

Tabella 5 Risultati prove di trazione provini stampati a 0° e 90°

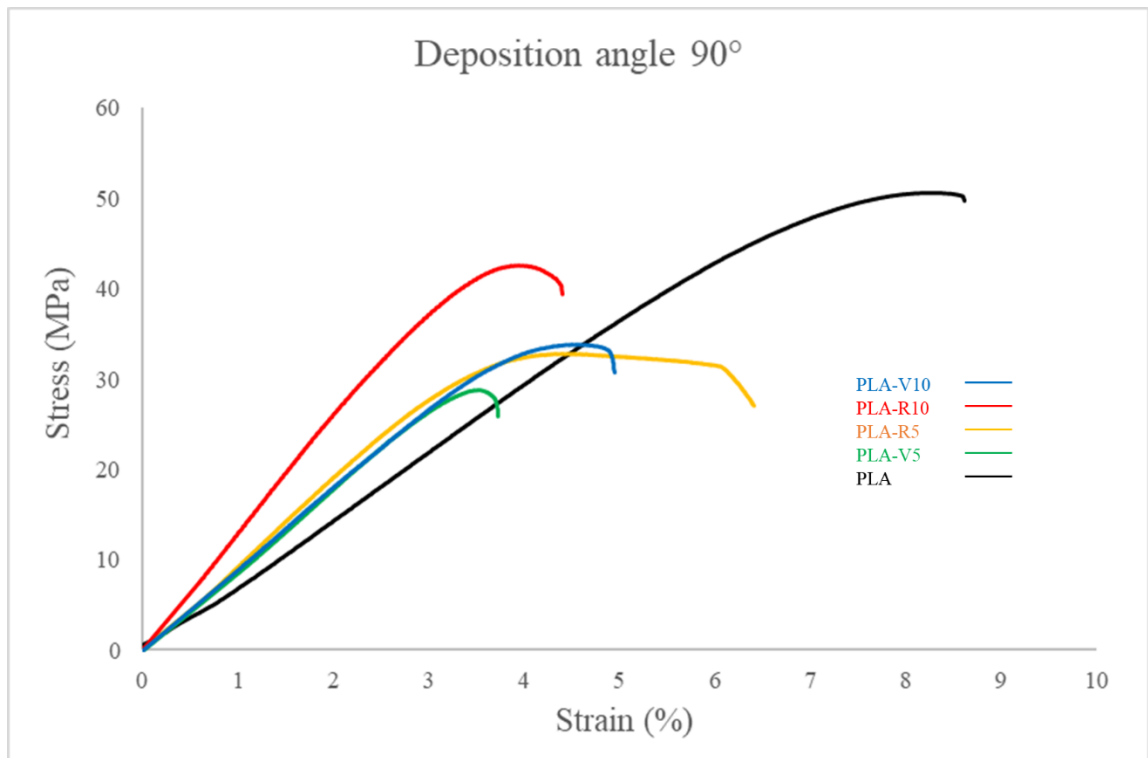


Figura 31 Curve sforzo-deformazione stampati a 90°

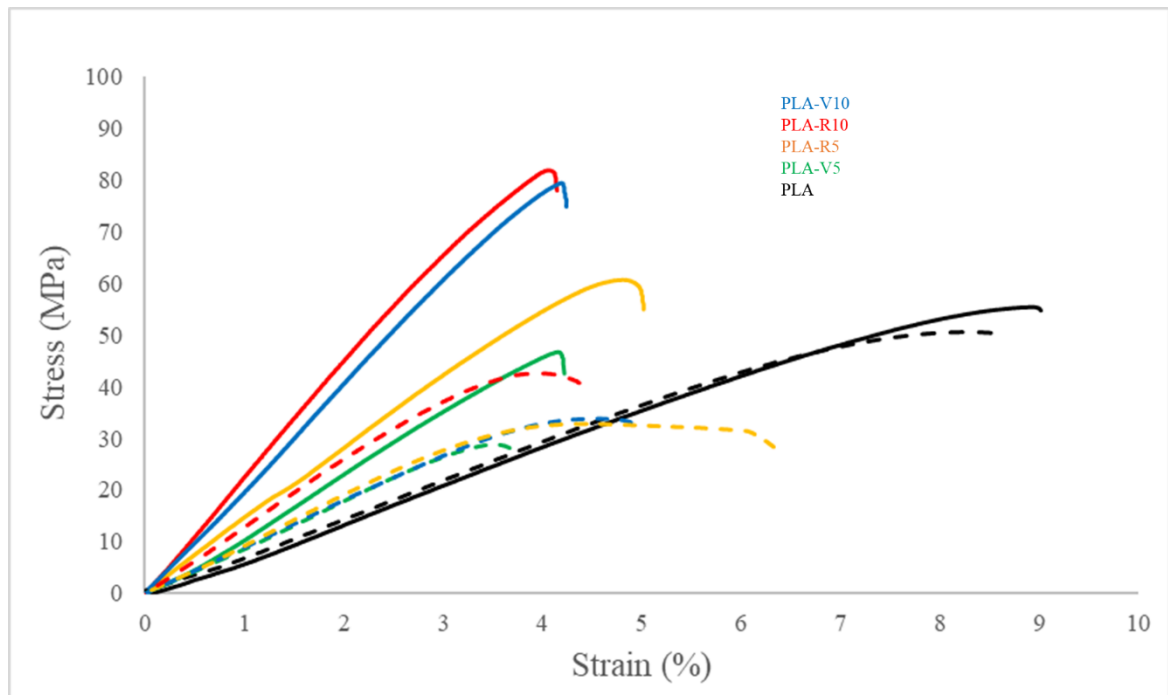


Figura 32 Curve sforzo deformazione provini stampati. Linee continue provini stampati a 0°. Linee tratteggiate provini stampati a 90°

3.2 STUDIO DI COMPOSITI A MATRICE POLIPROPILENE RINFORZATI CON FIBRE DI CARBONIO

Visto il successo ottenuto con il PLA, in questo lavoro di tirocinio è stato ritenuto interessante l'utilizzo di un'altra matrice termoplastica facente parte delle commodities termoplastiche: il polipropilene (PP). Il polipropilene presenta come ottime proprietà meccaniche, basso costo e grande disponibilità sul mercato. Un aspetto considerato nella scelta di questo materiale termoplastico è la possibilità di ottenere dei compositi con sia matrice che fibre riciclate.

Le fibre utilizzate in questo lavoro di tesi sono di due tipi: fibre vergini e fibre riciclate. Le fibre riciclate sono state ottenute da un impianto di piro-gassificazione. A differenza delle fibre vergini, per quelle riciclate non è stato necessario rimuovere l'agente di sizing in quanto questo non era presente, essendo stato eliminato dalle alte temperature. Le fibre vergini sono state trattate con acetone per rimuovere l'agente di sizing che le ricopriva. Entrambi i tipi di fibre sono state successivamente tagliate con una chopper gun ottenendo delle fibre con una lunghezza media di circa 7mm al fine di poter ottenere una migliore distribuzione delle fibre all'interno della matrice termoplastica.

Prima della miscelazione, le materie prime sono state poste in stufa da vuoto al fine di eliminare tracce di umidità presenti. Successivamente il PP e il compatibilizzante, necessario per rendere compatibili chimicamente l'interfaccia della fibra con l'interfaccia della matrice, sono stati posti in un miscelatore bivate ad agitare ad una temperatura di 175 °C per 4 minuti così da garantire una completa fusione della materia termoplastica senza andare a stressare eccessivamente il materiale dal punto di vista termico. Dopo aver aggiunto la quantità desiderata di fibre di carbonio, il composito fuso è stata lasciato ad agitare per altri 8 minuti. Nello scegliere queste tempistiche ci si è focalizzati su due criteri: favorire la dispersione delle fibre nella matrice ed evitare la degradazione termica della stessa a causa delle alte temperature di lavorazione. I compositi ottenuti, una volta raffreddati, dovendo essere estrusi per ottenere un filamento, sono stati tritati. Una volta ottenuti i pellet, questi sono stati immessi in un estrusore a vite singola. Durante l'estrusione sono state settate le temperature delle differenti zone al fine di avere una estrusione quanto più omogenea possibile. Le difficoltà riscontrate in questa fase hanno riguardato l'omogeneità del diametro del filamento estruso che è un parametro cruciale per la stampa in quanto si deve favorire un flusso omogeneo di materiale nella testa di estrusione per non compromettere la stampa dell'oggetto. Per ottimizzare il processo di estrusione si è agito sui parametri dell'estrusore quali il profilo di temperatura lungo la vite di estrusione, la velocità di rotazione della vite e la velocità di rotazione delle ventole per raffreddare l'estruso.

Variando le percentuali di rinforzante e compatibilizzante sono state ottenute differenti formulazioni riassunte in *Tabella 6*.

Codice Composito	% Compatibilizzante	Tipo Fibre	% Fibre
PPR5C5	5	rCF	5
PPV5C5	5	vCF	5
PPR10C25	2,5	rCF	10
PPV10C25	2,5	vCF	10
PPV10C5	5	vCF	10

Tabella 6 Formulazioni Compositi

CARATTERIZZAZIONE TERMICA PELLETS

I pellet dei materiali compositi ottenuti, precursori dei filamenti, sono stati caratterizzati termicamente attraverso analisi TGA e DSC. Oltre a determinare le proprietà termodegradative, le analisi TGA sono state utilizzate per determinare il contenuto di fibra percentuale presente nei compositi, come residuo finale. Per validare questa procedura si è eseguita un'analisi TGA di un campione di PP puro, come riferimento, ed è stato verificato che il contributo della matrice polimerica sul residuo finale sia nullo. Infatti, come mostrato in *Figura 33*, il PP puro degrada totalmente senza lasciare residui carboniosi, che avrebbero potuto interferire con la determinazione del contenuto di fibra. Come mostrato in *Tabella 7*, i risultati ottenuti sono in accordo con il valore teorico di fibra pesato per la preparazione del composito, ovvero prossimi al 5% wt. per PP7 e PP8 ed al 10% wt. per PP12, PP15 e PP16. Il basso errore associato alla determinazione del contenuto di fibra suggerisce una buona omogeneità e distribuzione delle fibre nei filamenti formulati.

Dalle analisi TGA è stata anche valutata la resistenza termica del materiale in esame, in termini di temperatura di *onset* di degradazione, ovvero la temperatura alla quale il materiale in esame comincia a degradare. Si è visto che l'aggiunta e la variazione della quantità di fibre di carbonio non hanno alcuna influenza su questo aspetto il che ci porta a dedurre che le fibre di carbonio non variano la resistenza termica del polipropilene, pari a 451°C.

	Contenuto di fibre (wt%)	Onset (°C)
PP	/	451
PPR5C5	5,47±0,9	450
PPV5C5	4,62±0,45	450
PPR10C25	9,73±0,3	451
PPV10C25	10,25±0,6	450
PPV10C5	9,98±0,2	451

Tabella 7 Risultati analisi TGA pellets

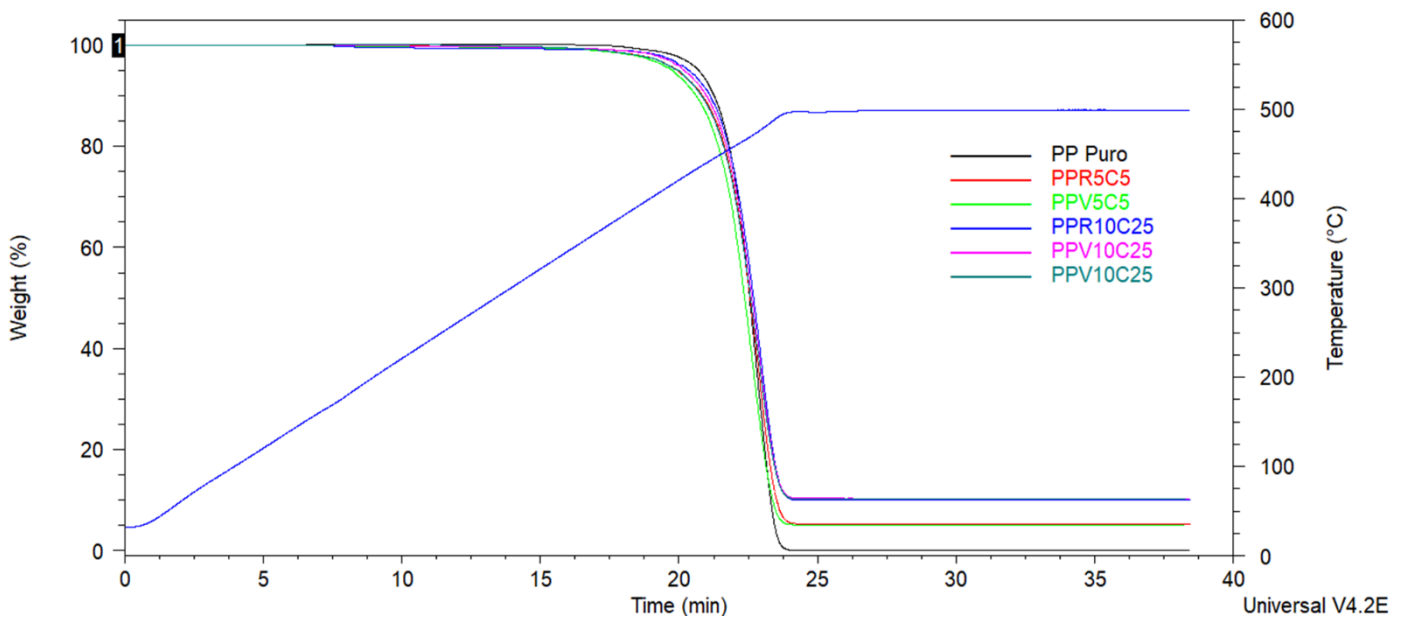


Figura 33 Termogrammi TGA pellets

Dalle analisi DSC dei pellet sono state ricavate le proprietà termiche dei materiali compositi formulati: temperatura di transizione vetrosa T_g , temperatura ed entalpia di fusione, rispettivamente T_m e ΔH_m , e cristallinità dei materiali (*Figura 33 e Error! Reference source not found.*). Dalle analisi effettuate non si riscontra una variazione della temperatura di transizione vetrosa indotta dalle fibre di carbonio, la quale ha un valore medio di circa -7°C , comparabile con la T_g del PP puro. Il rinforzo normalmente dovrebbe restituire un aumento della temperatura di transizione vetrosa in quanto ostacolando i movimenti delle catene

macromolecolari determina la richiesta di un'energia maggiore per permettere lo sblocco dei movimenti rotazionali della catena principale. Inoltre, le fibre di carbonio hanno un'elevata conducibilità termica permettendo quindi un riscaldamento più efficiente del materiale. Si suppone quindi, che i due effetti controbilanciandosi non portino ad una variazione della T_g del materiale. La T_m non risulta essere particolarmente influenzata dalla presenza del rinforzo, si osserva una piccola diminuzione che può essere determinata dalla migliore conduttività delle fibre di carbonio. Per il PP puro è stata calcolata una cristallinità del 46% (cristallinità media di un polipropilene isotattico). Nei materiali rinforzati si ha una diminuzione di circa il 6% per i compositi caricati al 5% di fibra fino ad arrivare ad una diminuzione di circa il 10% per i campioni aventi il 10% di fibra di carbonio.

	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X(%)
PP	-8±2	162±1	97,5±1,4	46,67±0,7
PPR5C5	-7±1	160±0	81,5±0,4	39±0,2
PPV5C5	-7±1	159±1	86,3±0,1	41±1
PPR10C25	-6±1	160±0	75,2±1	36±2
PPV10C25	-6±0	160±1	75,2±1,7	36±1
PPV10C5	-7±1	160±1	75,7±0,1	36,2±0

Tabella 8 Risultati DSC pellets

CARATTERIZZAZIONE TERMICA FILAMENTI

Le caratterizzazioni termiche eseguite sui pellets sono state replicate sui filamenti ottenuti corrispondenti al fine di indagare l'influenza del ciclo termico di estrusione sulle proprietà termiche del materiale. L'analisi TGA (*Figura 34*) ha messo in evidenza un abbassamento della temperatura di degradazione del materiale che è passata da 451°C dei pellets a 437°C dopo l'estrusione del filamento. Come previsto, quindi, un ulteriore ciclo di lavorazione ha portato ad una diminuzione della stabilità termica del campione. La lavorazione a temperature relativamente elevate promuove la formazione di radicali che portano poi alla scissione della catena con diminuzione del peso molecolare. Al fine di determinare correttamente l'omogeneità

del contenuto di fibra nei filamenti, i campioni destinati all'analisi sono stati prelevati da diverse zone del filamento. I risultati ottenuti (*Tabella 9*) suggeriscono una buona omogeneità della distribuzione della fibra nel filamento. Confrontando gli errori ed i valori delle singole misure si vede come i risultati ottenuti dai pellet siano più lontani dai valori attesi dimostrando una minore omogeneità del contenuto di fibra nei pellet. Probabilmente l'estrusione, miscelando ulteriormente il materiale, migliora la distribuzione della fibra nei compositi.

	Contenuto di fibre (wt%)	Onset (°C)
PPR5C5	4,6±0,21	438
PPV5C5	5,8 ±0,1	437
PPR10C25	10 ±0,7	437
PPV10C25	10,5±0,3	437
PPV10C5	10±0,3	437

Tabella 9 Risultati analisi TGA filamenti

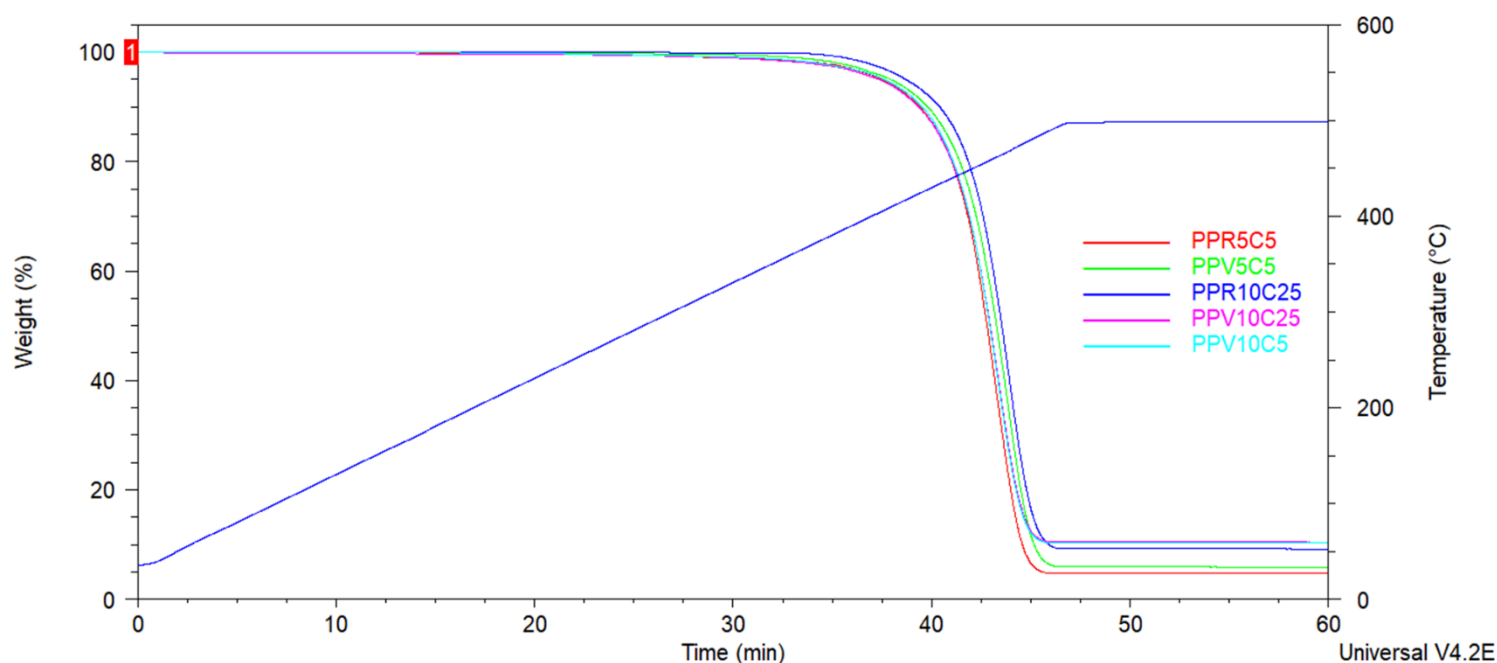


Figura 34 Termogrammi TGA filamenti

In *Tabella 10* sono riportati i risultati delle analisi DSC che risultano molto simili a quelli dei pellet. In particolare, non si nota una sostanziale variazione della temperatura di transizione vetrosa dei materiali.

Anche nei filamenti si nota una minore cristallinità dei materiali compositi rispetto al PP puro, come già evidenziato dalle analisi DSC sui pellet. Il PP puro presenta una cristallinità pari a 45% mentre i compositi con il 10% di rinforzo presentano una cristallinità del 36-37%.

	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	χ (%)
PP	-6±1	162±1	93,7±0,5	44,8±0,2
PPR5C5	-5±1	161±1	83,7±0,4	40±0,2
PPV5C5	-5±1	161±1	78,5±1,2	37,5±0,5
PPR10C25	-5±0	161±0	75,3±1	36±1
PPV10C25	-6±0	161±1	76,6±0,6	36,6±0,3
PPV10C5	-8±2	160±1	77,5±1,8	37,1±0,8

Tabella 10 Risultati DSC filamenti

4 CONCLUSIONI

Il lavoro di tirocinio svolto si è basato sullo studio di materiali compositi a matrice termoplastica rinforzati con fibre di carbonio riciclate. In particolare, sono stati formulati compositi a base di PLA e PP con diversa quantità di fibre di carbonio che sono poi stati stampati 3D e caratterizzati dal punto di vista termico e meccanico. Le proprietà dei materiali ottenuti sono state confrontate con quelle di compositi con formulazione simile, ma contenenti fibre di carbonio vergini allo scopo di verificare l'idoneità delle fibre riciclate nel campo dell'additive manufacturing.

Le analisi effettuate hanno dimostrato che i compositi di PLA con fibre riciclate, sia al 5 che al 10%wt. di CF hanno proprietà dinamico-meccaniche comparabili ai corrispettivi compositi con fibre vergini. In particolare, il modulo elastico E' di tali compositi aumenta all'aumentare del contenuto di fibre. Le analisi CTE hanno inoltre dimostrato come l'aumento del contenuto di fibra di carbonio aumenti la stabilità dimensionale del composito, parametro cruciale nel campo della stampa 3D. I test di trazione, effettuati su provini stampati con angoli di deposizione di 0° e 90° , hanno messo in evidenza l'anisotropia del materiale. Le curve sforzo-deformazione dei provini stampati a 0° hanno messo in risalto l'aumento delle proprietà meccaniche in trazione in funzione del contenuto di rinforzo, oltre a confermare l'equivalenza dei due tipi di fibra per l'applicazione in stampa 3D. Inoltre, i materiali rinforzati esibiscono anche una maggiore fragilità in quanto presentano una deformazione a rottura minore del PLA puro. I test effettuati sui provini stampati a 90° hanno permesso di studiare l'adesione interlayer degli stampati che risulta essere ridotta dalla presenza delle fibre di carbonio. Queste ultime sembrano quindi che vadano a diminuire il processo di diffusione interfacciale delle catene dei layers.

Per quanto riguarda i compositi a base di polipropilene, questi sono stati formulati utilizzando anche un compatibilizzante allo scopo di aumentare l'adesione fibra-matrice. Le analisi effettuate sul materiale composito prima e dopo estrusione in forma di filamento, hanno evidenziato una buona dispersione delle CF all'interno della matrice polimerica. Si è notato però un abbassamento della temperatura di degradazione di circa 15°C dopo estrusione, causato dall'ulteriore ciclo di lavorazione a cui sono stati sottoposti i materiali. Le analisi DSC non hanno invece evidenziato sostanziali variazioni in termini di proprietà termiche dei materiali. Lo studio effettuato ha inoltre messo in evidenza che la presenza di CF provoca un lieve abbassamento di cristallinità del materiale, da 45% per il PP puro a 36-40% per i materiali rinforzati.

5 PROCEDURA SPERIMENTALE

PRETRATTAMENTO FIBRE DI CARBONIO

Le fibre di carbonio vergini (Toray T700S 12 K) sono state trattate tramite un bagno a reflusso di acetone per la durata di 48h con il fine di eliminare l'agente di *sizing* che le riveste superficialmente. Le fibre riciclate sono state ottenute dalla piro-gassificazione di materiali compositi contenenti le medesime fibre menzionate precedentemente (Toray T700S 12 K). Sia le fibre riciclate che vergini sono state tagliate con l'aiuto di una *chopper-gun* al fine di ottenere delle fibre di lunghezza media pari a 7mm.

PRODUZIONE DEL FILAMENTO COMPOSITO PER STAMPA 3D

Il polipropilene utilizzato è stato prodotto dall'azienda Lyondellbasell identificato con il nome commerciale Purell HP548N. Il compatibilizzante utilizzato è polipropilene aggraffato con anidride maleica acquistato dall'azienda Sigma-Aldrich. Le fibre di carbonio insieme ai pellet di PP e al compatibilizzante (PP aggraffato con anidride maleica) sono stati essiccati in una stufa da vuoto alla temperatura di 70 °C per un periodo compreso tra le 16 e le 20 ore. Successivamente tramite una bilancia tecnica sono state pesate le fibre e i pellet (sia di PP che di compatibilizzante) in rapporto tale da ottenere la percentuale di rinforzo e compatibilizzante desiderata. Il processo di miscelazione dei due componenti è stato eseguito in un miscelatore a doppia vite PLASTI-CORDER® (Bradender™, Germany) alla temperatura di 180°C. I pellet ed il compatibilizzante sono stati inseriti nel miscelatore e lasciati per 4 minuti. Successivamente sono state aggiunte le fibre di carbonio e si è lasciato a miscelare per altri 7 minuti circa. Trascorso il tempo, il miscelatore è stato aperto e con l'aiuto di una spatola metallica il composito è stato rimosso dalla camera di miscelazione. Il composito ottenuto è stato raffreddato e tritato al fine di ottenere dei pellet. Perciò, i pellet ottenuti sono stati inseriti nell'estrusore a singola vite Next 4.0 advanced (3Devo, The Netherlands) al fine di ottenere un filamento del diametro di 1,75mm misurato tramite un sensore ottico. Il profilo di temperatura impostato per l'estrusione è il seguente: 176-183-180-176. La velocità di rotazione della vite è stata impostata su 7rpm.

CARATTERIZZAZIONE DEI FILAMENTI

L'analisi termogravimetrica dei campioni è stata eseguita con una TGA modello Q600 (TA Instruments, USA). I campioni sono stati ottenuti selezionando piccoli frammenti di opportune dimensioni (circa 10mg) e posizionati dentro ad un crogiolo di platino. Le analisi sono state eseguite sotto atmosfera inerte di azoto, utilizzando una rampa di riscaldamento di 20 °C/min fino alla temperatura di 500°C seguita da una isoterma di 15 minuti. Il contenuto di fibra è stato calcolato dal peso residuo di fine analisi.

Le proprietà termiche dei campioni sono state determinate attraverso l'analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC) utilizzando il modello DSC Q2000 (TA Instruments, USA) accoppiato con un sistema di raffreddamento RCS. I campioni sono stati preparati tagliando piccoli frammenti dei filamenti o selezionando pellet di piccole dimensioni (circa 3mg). I campioni sono stati posti all'interno di pan in alluminio. Per i campioni di PP sono stati eseguiti i seguenti tre cicli termici: primo ciclo di riscaldamento fino a 220 °C con una rampa di temperatura di 20 °C/min, secondo ciclo di raffreddamento da 220 °C a -80 °C con una rampa di 20 °C/min ed un ultimo ciclo di riscaldamento da -80 a 220 °C.

CARATTERIZZAZIONE DEGLI STAMPATI 3D

Le proprietà termiche degli stampati 3D di PLA sono state determinate tramite analisi DSC.

Le analisi sono state eseguite mediante la seguente procedura: rampa di riscaldamento di 10 °C/min da 0 °C fino a 200 °C, raffreddamento con rampa di 10 °C/min fino a 0 °C e secondo riscaldamento con rampa di riscaldamento di 10 °C/min fino a 200 °C

Sui provini stampati 3D sono state eseguite analisi dinamico meccaniche utilizzando uno strumento DMA modello 242 E Artemis (Netzsch, Germania). Lo strumento è stato equipaggiato con una geometria di sollecitazione in trazione. Le analisi sono state eseguite nel range di temperatura da 25°C a 100°C con una rampa di 3 °C/min ed applicando un'oscillazione di 1Hz. La forza dinamica applicata al provino è stata di 3N con un *proportional factor* (F_{stat}/F_{din}) di 1,3 ed una deformazione di 30µm.

Il coefficiente di espansione termica (CTE) è stato misurando settando lo strumento in modalità TMA ed eseguendo una preliminare calibrazione della cella d'analisi utilizzando una barretta standard di acciaio. Le analisi sono state eseguite utilizzando la geometria per trazione ed utilizzando la stessa rampa di temperatura utilizzata per la calibrazione iniziale. È stato misurato lo scostamento della sonda lungo il range di temperatura. La derivata della curva di espansione (*Formula 1*) è il CTE del campione.

$$CTE (\alpha) = \frac{\delta L}{\delta T} * \frac{1}{L_0}$$

Formula 1 Calcolo del CTE, L_0 rappresenta la lunghezza del tratto utile del provino.

Le proprietà meccaniche sono state determinate utilizzando dei provini a forma di ossi di cane stampati nelle due direzioni (0° e 90°) con una macchina di trazione Remet TC10 equipaggiata con una cella di carico di 1kN. I test sono stati effettuati in accordo con la normativa ASTM D638 TYPE V impostando la velocità di deformazione a 1mm/min. Determinate le dimensioni del tratto utile dei provini, con i valori di sforzo applicato e scostamento della traversa, è stata ottenuta la curva di sforzo deformazione da cui sono state determinati i valori di modulo elastico (E), sforzo di deformazione massimo (σ_{max}), sforzo a rottura (σ_b) ed allungamento a rottura (ε_b).

6 BIBLIOGRAFIA

- ¹ Tuan D. Ngo et al Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges *Composites Part B* 143 (2018) 172–196
- ² Redwood B. et al *The 3D printing handbook*
- ³ Kaufui V. Wong and Aldo Hernandez A Review of Additive Manufacturing
- ⁴ Q. Sun Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments
- ⁵ Cantrell, J.; Rohde, S.; Damiani, D.; Gurnani, R.; DiSandro, L.; Anton, J.; Young, A.; Jerez, A.; Steinbach, D.; Kroese, C.; et al. Experimental characterization of the mechanical properties of 3D-printed ABS and polycarbonate parts. *Rapid Prototyp. J.* 2017, 23, 811–824
- ⁶ Jingchao Jiang et al. Support Structures for Additive Manufacturing: A Review
- ⁷ C. Duty *et al.*, "What makes a material printable? A viscoelastic model for extrusion-based 3D printing of polymers," *J. Manuf. Process.*, vol. 35, pp. 526–537, 2018
- ⁸ Rajeev Mehta, Vineet Kumar, Haripada Bhunia & S. N. Upadhyay (2005) Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 45:4, 325-349
- ⁹ Noda M, Okuyama H (1999) Thermal catalytic depolymerization of poly(L-lactic acid) oligomer into LL-lactide: effects of Al, Ti, Zn and Zr compounds as catalysts. *Chem Pharm Bull* 47:467–47
- ¹⁰ Henton DE, Gruber P, Lunt J, Randall J (2005) Polylactic acid technology. In: Mohanty K, Misra M, Drzal LT (eds) *Natural fibers*. CRC Press, Boca Raton
- ¹¹ Tsuji H, Saeki T, Tsukegi T, Daimon H, Fujie K (2008) Comparative study on hydrolytic degradation and monomer recovery of poly(L-lactic acid) in the solid and in the melt. *Polym Degrad Stab* 93:1956–1963
- ¹² Yaming Wang In-line monitoring of the thermal degradation of poly(L-lactic acid) during melt extrusion by UV-vis spectroscopy
- ¹³ O. Wachsen, Thermal decomposition of biodegradable polyesters- III. Studies on the mechanisms of thermal degradation of oligo-L-lactide using SEC, LACCC and MALDI-TOF-MS
- ¹⁴ Lu W, William G, Gardner M, Douglas J (2017) Improving the impact strength of poly(lactic acid) (PLA) in fused layer modeling (FLM). *Polymer* 114:242–248
- ¹⁵ <https://www.precedenceresearch.com/polypropylene-market>
- ¹⁶ An Overview of Light Olefins Production via Steam Enhanced Catalytic Cracking
- ¹⁷ K. Ziegler, Belg. Pat. 533362 (German priority, Nov. 16, 1953)
- ¹⁸ G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, US Pat. 3715344 (1973) Italian priority June 8, 1954). Montecatini S.p.A.
- ¹⁹ G. Nultu, P. Pino, G. Murzunti. Ital. Pat. 526101 (filed Dec. 9, 1954). Montedison. S.p.A
- ²⁰ P. Hermuns, P. Henriouille, DBP 2213086 (1972). Solvay
- ²¹ A. Muyr, P. Gulli, E. Susu, G. DiDrusco, E. Giuchelli, Brit. Pat. 1286867 (1969), Montedison
- ²² D.C. Mellor, A. B. Moir and G. Scott The Effect of Processing Conditions on the U.V. Stability of Polyolefins *European Polymer Journal*, 1973, Vol.9, pp. 219-225
- ²³ J. Karger-Kocsis, Amorphous or atactic polypropylene, in: J. Karger-Kocsis (Ed.), *Polypropylene*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1999, pp. 8-9
- ²⁴ Lu Wang et al Effect of fused deposition modeling process parameters on the mechanical properties of a filled polypropylene
- ²⁵ Martin Spoerk et al Anisotropic properties of oriented short carbon fibre filled polypropylene parts fabricated by extrusion-based additive manufacturing *Composites: Part A JCOMA* 5079 2018
- ²⁶ Martin Spoerk et al Material extrusion-based additive manufacturing of polypropylene: A review on how to improve dimensional inaccuracy and warpage
- ²⁷ L. C. Hollaway *Polymer composites in construction: a brief history* *Engineering and Computational Mechanics* 162 September 2009 Issue EM3 Pages 107–118
- ²⁸ Palmer JAT. Mechanical recycling of automotive composites for use as reinforcement in thermoset. PhD in Engineering dissertation, University of Exeter, UK, May 2009
- ²⁹ Bassam J. Jody et al A Process to Recover Carbon Fibers from Polymer-Matrix Composites in End-of-Life Vehicles
- ³⁰ Mazzocchetti, L.; Benelli, T.; D'Angelo, E.; Leonardi, C.; Zattini, G.; Giorgini, L., Validation of carbon fibers recycling by pyro-gasification: The influence of oxidation conditions to obtain clean fibers and promote fiber/matrix adhesion in epoxy composites. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* 2018, 112, 504-514

-
- ³¹ Pickering, S. J.; Kelly, R. M.; Kennerley, J.; Rudd, C.; Fenwick, N., A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites. *Composites Science and Technology* 2000, 60 (4), 509-523
- ³² Giorgini, L.; Benelli, T.; Mazzocchetti, L.; Leonardi, C.; Zattini, G.; Minak, G.; Dolcini, E.; Cavazzoni, M.; Montanari, I.; Tosi, C., Recovery of carbon fibers from cured and uncured carbon fiber reinforced composites wastes and their use as feedstock for a new composite production. *Polymer Composites* 2015, 36 (6), 1084-1095
- ³³ Laura Mazzocchetti, Tiziana Benelli, Giorgio Zattini, Emanuele Maccaferri, Gianluca Brancolini, and Loris Giorgini Evaluation of carbon fibers structure and morphology after their recycling via pyrogassification of CFRPs
- ³⁴ Halil L. Tekinalp et al. Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing
- ³⁵ Lonnie J. Love The importance of carbon fiber to polymer additive manufacturing
- ³⁶ J. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 8682 2009
- ³⁷ Cheng Chung Chen and James L. White Compatibilizing Agents in Polymer Blends: Interfacial Tension, Phase Morphology, and Mechanical Properties
- ³⁸ Hyun-Il Kim¹, Woong Han, Woong-Ki Choi, Soo-Jin Park , Kay-Hyeok An and Byung-Joo Kim Effects of maleic anhydride content on mechanical properties of carbon fibers-reinforced maleic anhydride-grafted-polypropylene matrix composites
- ³⁹ Andrea Fernández Processing and properties of long recycled-carbon-fibre reinforced polypropylene Composites Part B: Engineering Volume 211, 15 April 2021, 108653
- ⁴⁰ Spoerk, M., Savandaiah, C., Arbeiter, F., Traxler, G., Cardon, L., Holzer, C., Sapkota, J., Anisotropic properties oriented short carbon fibre filled polypropylene parts fabricated by extrusion-based additive manufacturing, *Composites: Part A* (2018)
- ⁴¹ Anouar El Magri, Khalil El Mabrouk, Sébastien Vaudreuil and Mohamed Ebn Touhami Mechanical properties of CF-reinforced PLA parts manufactured by fused deposition modeling *Journal of Thermoplastic Composite Materials*
- ⁴² Nabeel Maqsood, Marius Rimasauskas , Characterization of Carbon Fiber Reinforced PLA Composites Manufactured by Fused Deposition Modeling, *Composites Part C: Open Access* (2021)
- ⁴³ Luiz Ferreira RT, Amatte IC, Dutra TA, Bürger D, Experimental characterization and micrography of 3D printed PLA and PLA reinforced with short carbon fibers, *Composites Part B* (2017)
- ⁴⁴ Giuliani Daniele Evaluation of recycled carbon fibers as PLA reinforcement for additive manufacturing applications
- ⁴⁵ N. Van De Werken, H. Tekinalp, P. Khanbolouki, S. Ozcan, A. Williams, and M. Tehrani, “Additively Manufactured Carbon Fiber-Reinforced Composites: State of the Art and Perspective,” *Addit. Manuf.*, vol. 31, p. 100962, 2020.