

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

# Sviluppo di nuove tecnologie per la produzione di fondelli da ciclista in TPU

Tesi di laurea sperimentale

### **CANDIDATO**

Simone Vaccheri

### **RELATORE**

**Dott.ssa** Laura Mazzocchetti

### **CORRELATORE**

**Prof.** Enrico Gianfranco Campari

**Dott.** Stefano Merighi

Denis Bertoldo (CyTech)



## Indice

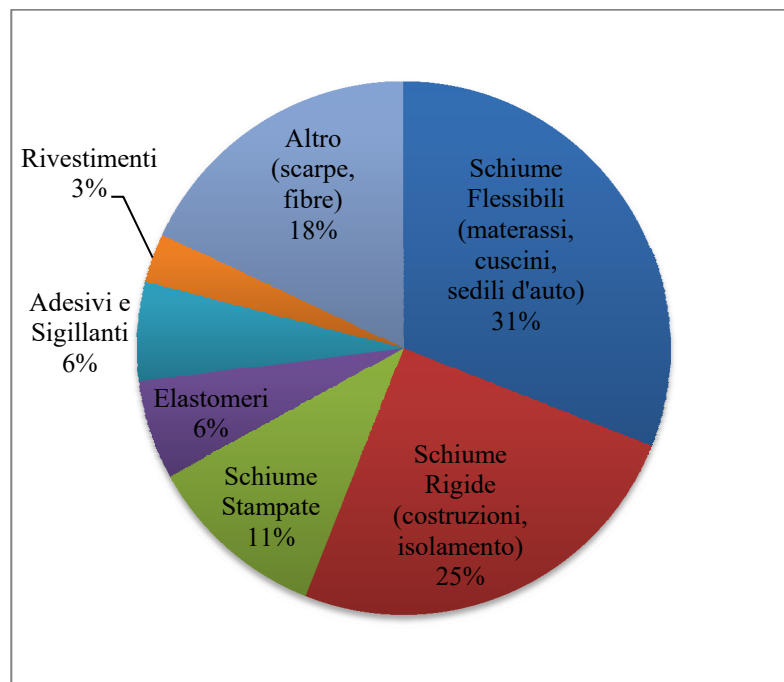
1. Introduzione.....	1
1.1. Poliuretano .....	1
1.1.1. Building Blocks .....	2
1.1.2. Isocianati.....	7
1.1.3. Chain-extendere .....	9
1.1.4. Chimica dei poliuretani.....	10
1.1.5. Struttura dei poliuretani .....	11
1.1.6. Schiume poliuretatiche .....	13
1.1.7. Elastomeri poliuretatici.....	14
1.1.8. Caratterizzazione analitica dei poliuretani.....	17
1.2. Stampa 3D.....	18
1.2.1. Fused Deposition Modeling (FDM) .....	20
1.2.2. Selective Laser Sintering (SLS).....	23
1.2.3. Polimerizzazione VAT (SLA/DLP) .....	25
1.2.4. Material Jetting .....	26
1.2.5. Binder Jetting.....	28
1.2.6. Powder Bed Fusion (DMLS/SLM).....	29
2. Scopo della Tesi.....	32
3. Risultati e Discussione.....	34
3.1. Caratterizzazione delle schiume usate come riferimento.....	34
3.1.1. Analisi calorimetrica.....	36
3.1.2. Analisi spettroscopica .....	37
3.1.3. Analisi meccanica .....	38
3.2. Analisi preliminare dei provini stampati con <i>infill</i> quadrato .....	44
3.2.1. Analisi calorimetrica.....	46

3.2.2.	Analisi spettroscopica .....	47
3.2.3.	Analisi meccanica .....	49
3.3.	Analisi preliminare di provini con <i>infill</i> a cubi troncati .....	54
3.3.1.	Analisi calorimetrica .....	56
3.3.2.	Analisi spettroscopica .....	57
3.3.3.	Analisi meccanica .....	58
4.	Conclusioni.....	63
5.	Procedura Sperimentale.....	66
5.1.	Materiali.....	66
5.2.	Strumenti e metodi.....	67
5.3.	Preparazione dei campioni.....	69
6.	Bibliografia.....	70

# 1. Introduzione

## 1.1. Poliuretano

I poliuretani sono classificati industrialmente come commodity ma, al contrario degli altri polimeri che rientrano in tale classificazione, non sono identificabili con un'unica struttura semplice. Essi sono, infatti, una classe di polimeri molto varia, la cui caratteristica principale è la presenza di gruppi uretanici, a prescindere da altre funzionalità o strutture polimeriche presenti nella molecola. Questa caratteristica, unita alla disponibilità ed economicità di building blocks diversi tra loro, li rende una delle classi di materiali polimerici più versatili esistenti. Le applicazioni dei poliuretani difatti spaziano dalle schiume, rigide, flessibili o formate, ad adesivi, elastomeri, rivestimenti, fibre e altro (*Figura 1.1*).



**Figura 1.1:** Principali applicazioni dei poliuretani.

Otto Bayer e i suoi colleghi alla IG Farben a Leverkusen, Germania, scoprirono e brevettarono la poliaddizione di poli-isocianati e polioli per la sintesi di poliuretano nel 1937<sup>1</sup>. In seguito alla scoperta iniziale basata principalmente su polioli a base poliesteri e dioli a catena corta, grazie alla DuPont e alla Dow Chemical la chimica dei poliuretani a base polietere ha visto un notevole sviluppo. Attualmente, di queste compagnie, solo la Dow Chemical è rimasta una tra i maggiori produttori di poliuretani al mondo. La ricerca

nel campo dei poliuretani è dettata dalle necessità delle loro applicazioni industriali, ad esempio l'industria automobilistica spinge verso schiume ad alte prestazioni e bassa densità, mentre l'industria edile richiede un migliore isolamento termico. Contemporaneamente le restrizioni governative spingono l'innovazione verso materiali meno pericolosi e più sostenibili, che prevedano anche l'uso di ritardanti di fiamma e agenti espandenti non inquinanti e/o materie prime rinnovabili.

### **1.1.1. Building Blocks**

La grande versatilità di applicazioni dei poliuretani è dovuta principalmente alla disponibilità di un grande numero di materie prime a prezzi accessibili quali isocianati, polioli e chain-extenders. Nonostante potenzialmente ci sia molta libertà nella scelta dei poliisocianati, la maggior parte delle innovazioni nelle prestazioni dei poliuretani è incentrata sulla scelta dei polioli e dei coreagenti. Questo riflette sia la maggior difficoltà di sintesi dei di-isocianati rispetto a polioli e poliammide, sia il fatto che la maggior parte dei poliuretani contiene una frazione in volume di isocianati inferiore al 50%<sup>2</sup>. Nella struttura dei poliuretani i polioli donano flessibilità al materiale, mentre gli isocianati e i coreagenti conferiscono rigidità e tenacia.

In chimica organica il termine polioli è usato per identificare sostanze organiche a basso peso molecolare, identificabili chiaramente come molecole, aventi più di due gruppi idrossido, come ad esempio glicerolo, propilene glicole, sorbitolo, eccetera. In relazione alla chimica dei poliuretani il termine polioli viene invece utilizzato per indicare tutti gli intermedi di reazione poliossidrilici. I polioli utilizzati per la produzione di poliuretani possono essere divisi in due gruppi principali. Il primo gruppo consiste in oligomeri terminati con gruppi idrossilici (solitamente chiamati oligo-polioli) che vanno a formare la fase soft della struttura dei poliuretani. Il secondo gruppo è costituito da polioli a basso peso molecolare, che vengono utilizzati come chain-extenders se contenenti due gruppi idrossilici, o come reticolanti se contenenti tre o più gruppi idrossilici<sup>3</sup>.

#### Oligo-polioli

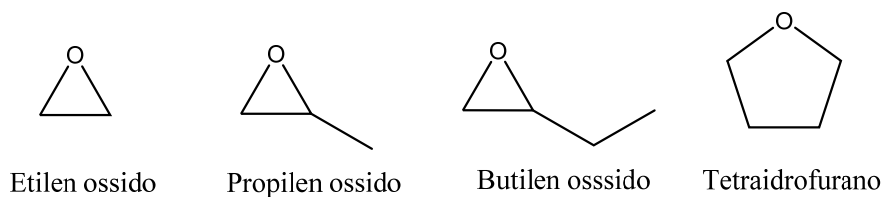
All'interno del gruppo degli oligo-polioli si possono individuare due sottogruppi: quelli impiegati per la produzione di poliuretani elastici e quelli impiegati per la produzione di poliuretani rigidi. Gli oligo-polioli per poliuretani elastici sono caratterizzati da massa molecolare relativamente alta (2000-6500 dalton) e bassa funzionalità (2-3 idrossidi/molecola). L'alta elasticità è dovuta principalmente all'elevata mobilità delle

catene polimeriche, i cui segmenti possono ruotare liberamente attorno ai legami delle catene principali. Gli oligo-polioli per poliuretani rigidi hanno alta funzionalità (3-8 idrossidi/molecola) e le catene derivate da ciascun gruppo idrossilico sono corte. La conseguenza di strutture di questo tipo è la formazione di poliuretani altamente reticolati e con bassa mobilità molecolare, e quindi molto rigidi.

Gli oligo-polioli più significativi a livello industriale vengono prodotti con la catena principale a base polietere o poliesteri. Vengono inoltre prodotti svariati polioli con catene speciali, tra cui carbonati, acrilici ed eteri derivanti dal tetraidrofurano (THF) che vengono utilizzati in applicazioni che necessitano elevate prestazioni<sup>3</sup>.

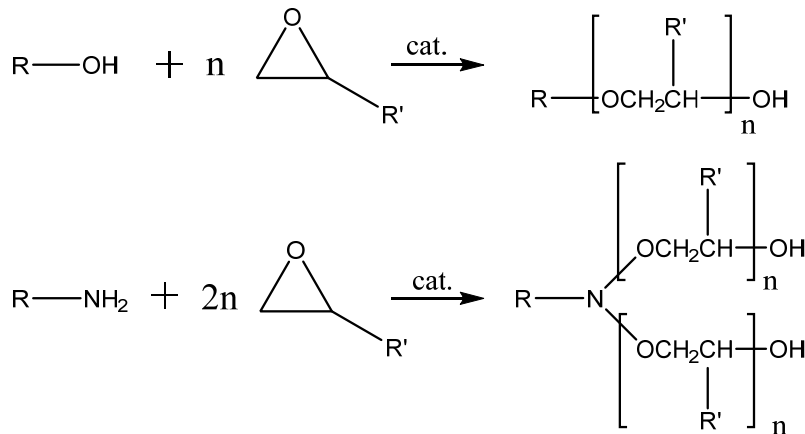
### Polioli polietere

I polioli polietere sono formati dalla reazione di polimerizzazione di epossidi, come ad esempio etilen ossido (EO), 1,2-propilen ossido (PO) o 1,2-butilen ossido (BO), riportati in *Figura 1.2*.



**Figura 1.2:** Building blocks per la produzione di oligo-polieteri

Il glicole polietilenico (PEG), prodotto della polimerizzazione del solo etilen ossido, viene raramente utilizzato come porzione soft dei poliuretani a causa della sua cristallinità e della sua affinità con l'acqua, che renderebbe le proprietà del poliuretano finale troppo dipendenti dal grado di umidità ambientale. L'etilen ossido viene invece utilizzato come coreagente insieme ad altri epossidi, principalmente propilen ossido, per formare copolimeri random o a blocchi<sup>2</sup>, che vengono quindi utilizzati come segmenti soft per la produzione di poliuretano. La reazione di polimerizzazione viene iniziata da alcoli o ammine polifunzionali, la cui natura determina la funzionalità dell'oligomero finale secondo le reazioni illustrate nella *Figura 1.3*.

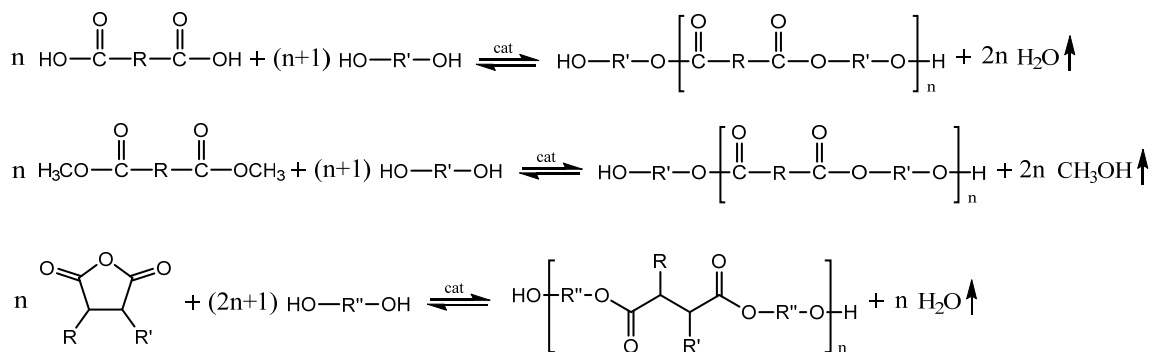


**Figura 1.3:** Reazione di polimerizzazione degli epossidi.

Un altro monomero utilizzato per la produzione di oligo-polieteri è il tetraidrofurano (THF, *Figura 1.2*), la cui polimerizzazione produce politetrametilen etere glicole (PTMEG), utilizzato principalmente per elastomeri, sigillanti, adesivi e fibre di spandex poliuretaniche. Il numero di gruppi idrossido reattivi presenti sul polimero viene quindi verificato tramite titolazione del numero di ossidrili<sup>4</sup>.

### Polioli poliesteri

I poliesteri sono, per volume, la seconda categoria di oligo-polioli utilizzata nella produzione di poliuretani, dopo i polieteri. Rispetto a questi ultimi donano al poliuretano migliore resistenza all'abrasione e ai raggi UV, e migliore flessibilità a basse temperature, ma sono meno resistenti all'idrolisi<sup>5-7</sup>. I poliesteri possono essere formati per policondensazione di diacidi, o loro derivati, con monomeri poliossidirilici (*Figura 1.4*).



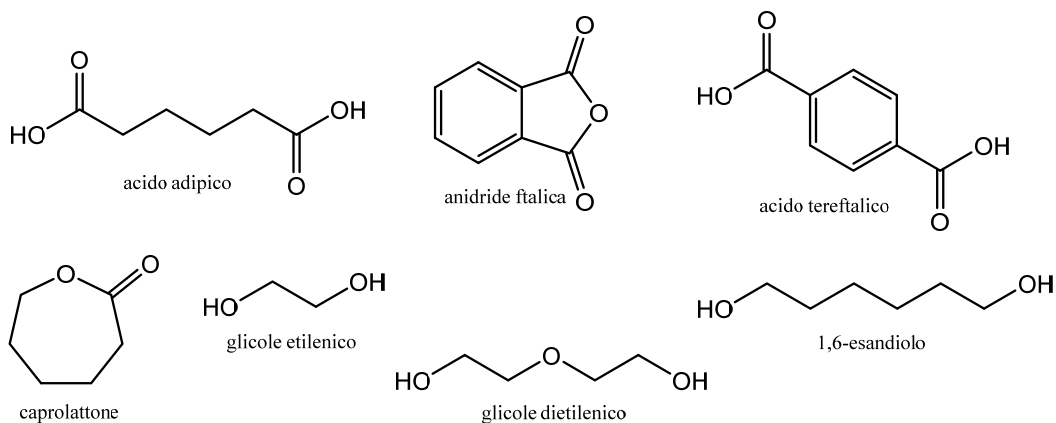
**Figura 1.4:** Reazioni di polimerizzazione dei poliesteri.



Il peso molecolare dei poliesteri può essere controllato regolando il rapporto tra i monomeri utilizzati per la polimerizzazione<sup>8</sup>. Nella produzione di poliesteri per poliuretani è necessario lavorare in leggero eccesso di poliolo, in modo da terminare le catene con gruppi ossidrilici.

Anche nel caso dei poliesteri è possibile eseguire un'analisi del numero di ossidrilici per determinare la funzionalità dell'oligomero finale<sup>4</sup>.

Essendo la reazione di polimerizzazione una condensazione, il polimero e i coprodotti a basso peso molecolare sono in equilibrio con i monomeri. È quindi necessario rimuovere l'acqua (o gli alcoli a basso peso molecolare nel caso in cui venga utilizzato un estere come monomero) per favorire la reazione di allungamento della catena. Questo può essere ottenuto applicando il vuoto all'ambiente di reazione in modo tale da far evaporare i prodotti indesiderati<sup>9</sup>. I monomeri più utilizzati come acidi carbossilici o loro derivati sono diacidi alifatici, come l'acido adipico, l'anidride ftalica, acidi o esteri aromatici, come l'acido tereftalico e i suoi esteri, e i lattoni, come ad esempio il  $\epsilon$ -caprolattone; per quanto riguarda i monomeri poliossidrilici, i più utilizzati sono dioli alifatici, come ad esempio glicole etilenico, glicole dietilenico, 1,6-esandiolo (*Figura 1.5*).



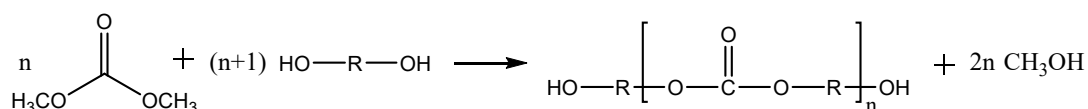
**Figura 1.5:** Alcuni dei principali building blocks per la produzione di oligo-poliesteri.

### Altri polioli

Oltre ai più comuni oligo-polioli composti da polieteri e poliesteri, per la produzione di poliuretani per usi speciali vengono utilizzate anche altre tipologie di polioli. In tale categoria rientrano i policarbonati, i poliacrilati e i polisilossani.

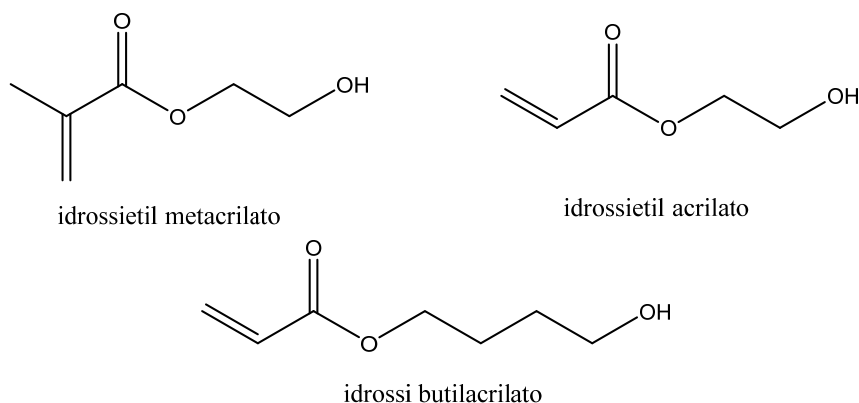
I policarbonati sono utilizzati per applicazioni in cui sono richieste le ottime proprietà di resistenza termica, ai raggi UV e all'idrolisi che li caratterizzano. Essi sono, però tra i polioli più costosi sul mercato e vengono quindi utilizzati per elastomeri e adesivi

poliuretani ad elevatissime prestazioni. La preparazione dei policarbonati, per quanto sia una reazione molto lineare, presenta dei problemi legati alla tossicità di alcune sostanze coinvolte. Le principali vie di sintesi sono a partire da fosgene o da dimetil carbonato (DMC). Siccome il fosgene è un gas estremamente difficile da maneggiare in sicurezza a causa della sua tossicità tale via di sintesi solitamente viene scoraggiata<sup>10</sup>. La polimerizzazione da DMC non è comunque esente da problemi di tossicità in quanto vengono prodotti vapori di metanolo (*Figura 1.6*).



**Figura 1.6:** Sintesi di oligo-policarbonati a partire da DMC.

Gli oligo-polioli acrilici trovano applicazione nel settore dei rivestimenti, principalmente in campo automobilistico. Le proprietà del poliuretano sintetizzato da oligo-poliacrilati dipendono fortemente dalla natura dei monomeri utilizzati. Ad esempio, il metilmetacrilato (MMA) conferisce durezza, durabilità, resistenza all'acqua, e stabilità alla luce, mentre acidi metacrilici concedono un'ottima adesione ai metalli e resistenza a solventi e grassi. Come per i poliacrilati la sintesi dei polioli acrilici avviene per via radicalica con la possibilità di utilizzare qualsiasi monomero acrilico, a patto che lungo la catena principale siano inserite delle funzionalità idrossiliche, in modo tale da poter formare i legami uretanici in seguito alla miscelazione con l'isocianato. I monomeri più comunemente usati per inserire le funzionalità idrossiliche sono idrossietil metacrilato, idrossi-butacrilato e idrossietil-acrilato (*Figura 1.7*).

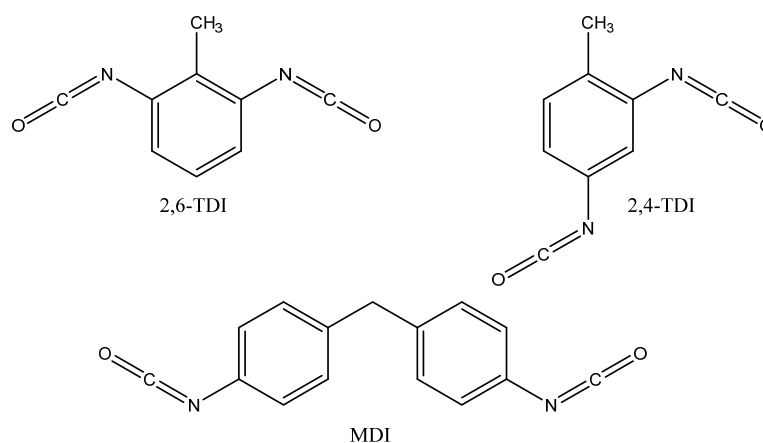


**Figura 1.7:** Principali monomeri acrilici con funzionalità idrossilica.

I polisilossani vengono utilizzati per la sintesi di poliuretani che devono rimanere elastici a basse temperature. Gli oligo-polisilossani vengono prodotti in due step: vengono innanzitutto sintetizzate le catene siliconiche attraverso reazioni classiche di idrolisi di organo-diclorosilossani<sup>11</sup>, le catene così ottenute vengono quindi fatte reagire con alcoli allilici in modo tale da aggiungere le funzionalità idrossiliche terminali.

### 1.1.2. Isocianati

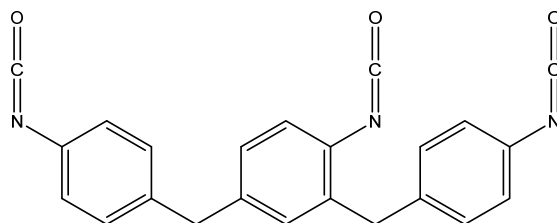
La caratteristica più rilevante degli isocianati per la sintesi di poliuretani è la loro reattività con molecole che contengono idrogeni attivi, presenti negli alcoli, nelle ammine e nell'acqua. Per ottenere la propagazione della catena durante la reazione di addizione sono necessari, quindi, monomeri che presentino almeno due gruppi isocianato. I monomeri più utilizzati per la produzione di poliuretani sono il 2,4 e il 2,6-toluen diisocianato (2,4-TDI e 2,6-TDI) e il difenilmetano di-isocianato (MDI), mostrati nella *Figura 1.8*. A differenza dei polioli, sui quali è basata gran parte della ricerca, il mercato dei diisocianati per la sintesi di poliuretani è dominato da questi tre monomeri. Alcuni diisocianati alifatici vengono utilizzati per applicazioni speciali, ma i poliuretani prodotti a partire da essi hanno spesso proprietà meccaniche peggiori rispetto a quelli prodotti con monomeri aromatici a causa dell'assenza di segmenti hard sufficientemente lunghi<sup>12</sup>.



**Figura 1.8:** Principali isocianati per la sintesi di poliuretani.

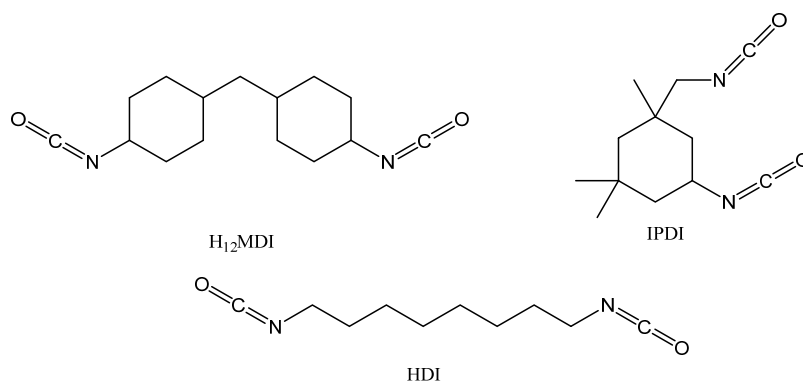
Il TDI viene prodotto principalmente tramite una sintesi in tre stadi. Inizialmente si hanno due nitrazioni successive del toluene per produrre dinitrotoluene, quindi si procede con l'idrogenazione catalitica a diamminotoluene, che infine viene fatto reagire con fosgene per dare l'isocianato. Data l'elevata tossicità del fosgene sono state sviluppate

vie sintetiche alternative<sup>13</sup>. Nonostante nessuno dei processi alternativi sia economicamente vantaggioso, l'elevata pericolosità del fosgene, e quindi il pericolo connesso al suo utilizzo negli impianti, giustifica l'impegno nella ricerca. Il MDI viene prodotto in maniera simile al TDI ma, a differenza del processo illustrato in precedenza, la sintesi avviene a partire da benzene, che viene nitrato e idrogenato ad anilina, quindi si procede con lo stadio aggiuntivo di fusione degli anelli benzenici tramite condensazione con formaldeide. Durante la condensazione degli anelli aromatici non si ottiene un singolo prodotto, ma una miscela di oligomeri. Quelli indesiderati vengono separati, quindi si procede con la fosgenazione, da cui si ottiene la miscela di isocianati (pMDI, *Figura 1.9*) che verrà utilizzata nella sintesi di poliuretani.



**Figura 1.9:** Uno dei possibili oligomeri pMDI.

La struttura aromatica di questi monomeri comporta un'instabilità rispetto a processi fotossidativi. Questo può causare un ingiallimento o una variazione del colore originale del polimero se esposto alle comuni condizioni atmosferiche in esterno. Per applicazioni dove questo tipo di degradazione risulta problematica vengono utilizzati isocianati alifatici, i quali sono però più costosi e meno reattivi delle loro controparti aromatiche. I principali isocianati alifatici utilizzati in industria sono l'esano diisocianato (HDI), l'isoforone diisocianato (IPDI) e la versione idrogenata dell'MDI (H<sub>12</sub>MDI), riportati nella *Figura 1.10*.

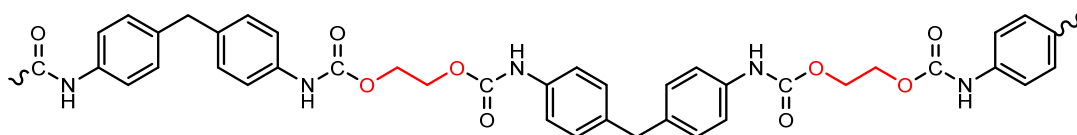


**Figura 1.10:** Principali isocianati alifatici.

Gli isocianati alifatici vengono utilizzati principalmente per rivestimenti esterni o altre applicazioni in cui sia richiesta una buona resistenza agli agenti atmosferici. Nel campo dei rivestimenti è richiesta anche la capacità di impedire agli agenti chimici di penetrare la patina protettiva. Questa proprietà è garantita dalla possibilità degli isocianati di formare cross-linking tra le catene, in particolare con la formazione di trimeri tramite la formazione di isocianurati alifatici<sup>14</sup>.

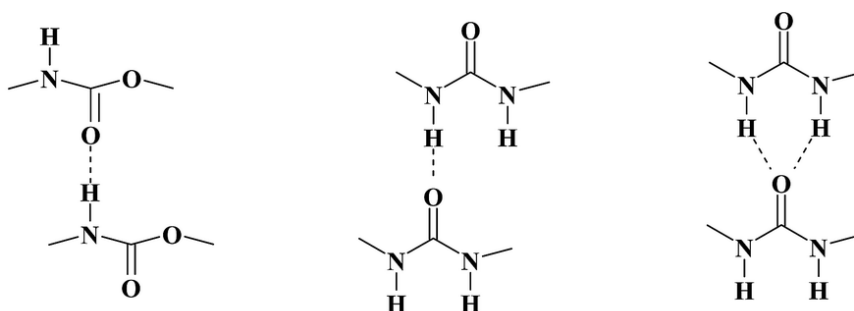
### 1.1.3. Chain-extenders

I poliuretani sono composti per oltre il 95% in volume da segmenti soft e isocianati. Molto spesso viene aggiunto un composto a basso peso molecolare come il glicole etilenico (mostrato nella *Figura 1.11*) con lo scopo di separare i gruppi isocianati adiacenti.



**Figura 1.11:** Esempio di chain extenders (in rosso)

Nonostante la ridotta frazione di volume, i chain extenders sono molto importanti per la struttura dei poliuretani favorendo la separazione di fase hard - soft e promuovendo i legami a idrogeno tra le catene all'interno della fase hard, aumentando quindi la robustezza dei segmenti hard<sup>15</sup>.



**Monodentate urethane linkage**

**Monodentate urea linkage**

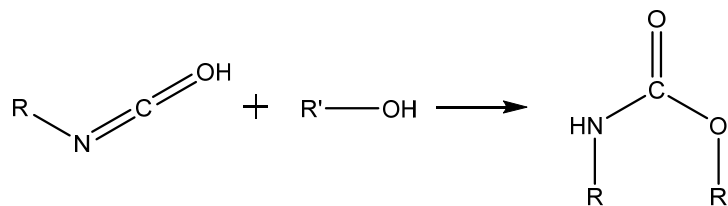
**Bidentate urea linkage**

**Figura 1.12:** Legami a idrogeno interni alla fase hard<sup>16</sup>. A sinistra si nota come l'uretano possa formare unicamente un singolo legame a idrogeno, a destra si nota come l'urea possa formare sia uno sia due legami a idrogeno.

I chain extenders più utilizzati in industria sono l'acqua per la produzione di schiume rigide, e l'1,4-butandiolo per la formazione di elastomeri. L'utilizzo di acqua come chain-extender porta alla formazione di legami ureici nella fase hard, i quali portano a un irrigidimento della struttura. Tale irrigidimento è dovuto alla possibilità di ogni gruppo ureico di formare due legami a idrogeno, contro il singolo legame a idrogeno formato dai gruppi uretanici, come illustrato nella *Figura 1.12*.

#### 1.1.4. Chimica dei poliuretani

Le reazioni principali utili alla formazione di poliuretani sono l'addizione di alcol al gruppo isocianato, con la formazione di uretano (o carbammide), la reazione tra isocianato e acqua per dare urea e la trimerizzazione dell'isocianato. La prima porta alla formazione dell'unità di base del poliuretano (*Figura 1.13*), mentre le altre due vengono sfruttate principalmente per la produzione di schiume rigide, poiché portano alla formazione di cross-linking, sia di natura chimica sia fisica.

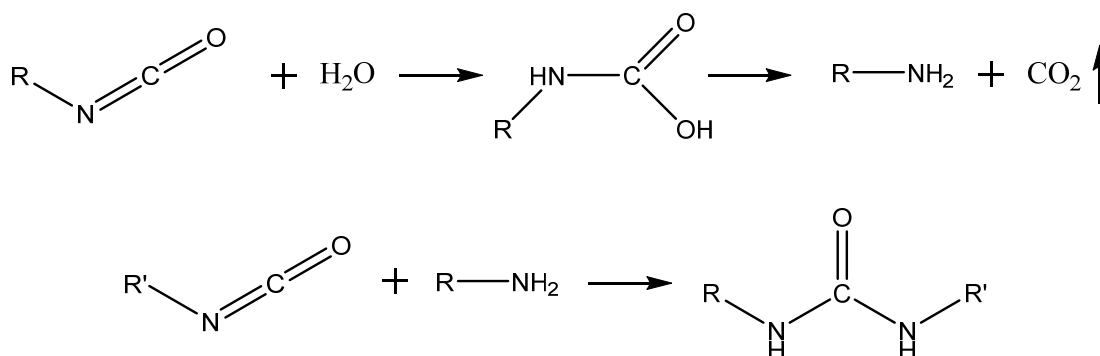


**Figura 1.13:** Formazione del legame uretanico da isocianato e alcol.

Nonostante l'alta reattività del gruppo isocianato, a temperatura ambiente la reazione di addizione tra isocianato e idrossido a formare il legame uretanico è una reazione molto lenta. Questo è in parte legato all'immiscibilità di isocianati, più densi e poco polari, e polioli, meno densi e relativamente polari. Anche in presenza di tensioattivi per migliorare la compatibilità tra le due fasi, la reazione a temperatura ambiente è lenta. Se si lasciano le due soluzioni a contatto, all'interfaccia si formano lentamente uretano e urea, creando una barriera cristallina che rallenta ulteriormente la reazione. Inoltre, essendo una reazione di addizione, non ci sono prodotti secondari che possono essere allontanati dall'ambiente di reazione per favorirne l'avanzamento. Per questi motivi industrialmente si utilizzano catalizzatori e metodi per migliorare la miscelazione tra le fasi in modo da migliorare la velocità di reazione. I catalizzatori più utilizzati sono acidi di Lewis o ammine terziarie. Il meccanismo catalitico di entrambe le reazioni non è conosciuto con certezza. Per quanto riguarda i complessi metallici si è ipotizzato un

meccanismo di attivazione di entrambi i reagenti attraverso uno stadio di transizione a sei atomi<sup>17</sup>. Per le ammine terziarie il meccanismo di catalisi è stato studiato osservando la reazione catalizzata da complessi di stagno e ammine attraverso spettroscopia UV, NMR e IR, ma non si è riuscito a fare chiarezza su quali composti siano intermedi di reazione e quali siano responsabili della catalisi<sup>18</sup>.

La formazione di urea è di particolare interesse nella sintesi di schiume poliuretaniche a causa del duplice effetto di irrigidimento della struttura, per via del maggior numero di legami a idrogeno, e dell'effetto espandente dato dalla produzione di CO<sub>2</sub>. La reazione tra isocianato e acqua porta, infatti, alla formazione di acido carbammico, un composto molto instabile che, appena formato si decompone in CO<sub>2</sub> e ammina. L'ammina così formata si addiziona al gruppo isocianato per formare urea come mostrato nella *Figura 1.14*.



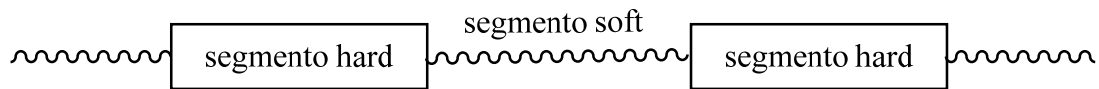
**Figura 1.14:** Meccanismo di reazione tra isocianato e acqua per formare urea.

Oltre a queste reazioni, utili per la formazione di poliuretani, possono avvenirne altre indesiderate durante lo svolgimento del processo di sintesi a causa dell'alta reattività del gruppo isocianato, dell'esotermicità delle reazioni e delle disomogeneità delle concentrazioni dei reagenti. Alcune di esse sono la formazione di allofanati per reazione tra isocianato e uretano, la formazione di biuretati per reazione tra isocianato e urea e la dimerizzazione dell'isocianato per dare un uretidone.

### 1.1.5. Struttura dei poliuretani

Attualmente si è raggiunta un'ottima conoscenza della struttura, delle proprietà e dei processi chimici che portano alla formazione dei poliuretani. Contrariamente alla maggior parte dei polimeri la comprensione teorica dei poliuretani ha dovuto attendere gli sviluppi in vari campi delle scienze dei materiali. La teoria attuale permette però solo di giustificare le proprietà del materiale e di ricondurle alla struttura analizzando i

risultati delle analisi, ma non di prevedere le proprietà di un nuovo poliuretano in fase di progettazione. La struttura lineare dei poliuretani è quella di un polimero a blocchi<sup>19</sup> composto dai segmenti soft e hard (*Figura 1.15*). I segmenti hard sono formati da isocianati ed estensori di catena, mentre gli oligo-polioli vanno a formare le porzioni soft.



**Figura 1.15:** Struttura lineare a blocchi del poliuretano.

La separazione di fase avviene già durante la polimerizzazione, a causa dell'incompatibilità termodinamica tra segmenti hard e soft. La presenza di legami chimici tra i segmenti hard e soft limita però la dimensione delle fasi alla scala (sub)micrometrica (*Figura 1.16*). La struttura delle fasi è direttamente responsabile delle proprietà meccaniche dei poliuretani<sup>20</sup>.



**Figura 1.16:** Rappresentazione delle strutture finali del poliuretano. A sinistra è rappresentata la struttura ideale con fasi hard di lunghezze di catena e dimensioni dei blocchi monodisperse, isotropicamente disperse in una fase soft monodispersa. A destra è rappresentata una struttura più realistica, con fasi hard polidisperse di varie dimensioni con segmenti non associati dissolti nella fase soft.

Nella valutazione delle proprietà secondo il modello dei copolimeri a blocchi si assume che il sistema si trovi in uno stato di minima energia con le fasi perfettamente separate. La struttura reale del poliuretano è invece il risultato di un sistema che non può avere un raffreddamento dal fuso infinitamente lento ed è quindi bloccato in uno stato termodinamicamente sfavorito. Inoltre, il modello teorico prevede un indice di polidispersità ( $M_w/M_n$ ) pari a 1, che per natura della crescita dei polimeri di addizione è impossibile, perché ha sempre valori superiori a 2. Entrambe queste deviazioni

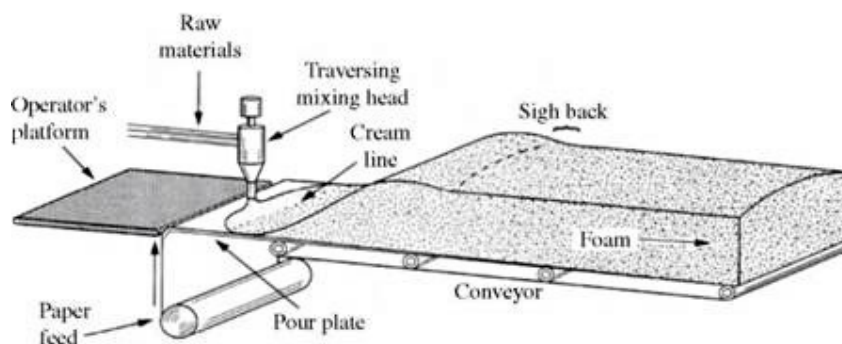


dall'idealità sono in parte prevedibili, quindi attraverso il modello dei copolimeri a blocchi è possibile fare una previsione qualitativa delle proprietà dei poliuretani.

### 1.1.6. Schiume poliuretaniche

Le schiume flessibili sono la maggiore applicazione dei poliuretani e la categoria più grande di polimeri cellulari<sup>2</sup>. La produzione di schiume poliuretantiche è un processo altamente riproducibile che richiede un accurato dosaggio dei reagenti. A seconda dell'applicazione finale le schiume vengono prodotte utilizzando due metodiche, denominate *slabstock foam* e *molded foam*.

Le *slabstock foams*, come suggerisce il nome, sono grosse lastre di schiuma che vengono tagliate delle dimensioni appropriate per l'utilizzo, e vengono prodotte aggiungendo inizialmente tutti gli additivi al poliolo e miscelandoli quindi con l'isocianato durante la deposizione. Questo composto viene quindi versato su di un nastro mobile, dove prosegue la polimerizzazione e si ha l'espansione della schiuma con la formazione di bolle (*Figura 1.17*). Viene quindi tagliata e lasciata a riposare in locali ben areati dove i pezzi vengono lasciati raffreddare e completare il processo di cura.



**Figura 1.17:** Schema dell'apparato per la produzione di schiuma flessibile con metodo *slabstock foam*. I materiali grezzi vengono miscelati e versati su di un rullo mobile ricoperto da uno strato di carta utilizzato come supporto per agevolare la rimozione della schiuma dal rullo.<sup>2</sup>

Variando le concentrazioni dei componenti della miscela si possono modificare le proprietà della schiuma. Ad esempio, aumentando il contenuto di acqua in concomitanza a quello di isocianato si ottengono schiume meno dense (maggior produzione di  $\text{CO}_2$ ) ma più resistenti grazie alla maggior presenza di urea nella struttura. Una tipologia speciale di schiume, dette ad alta resilienza (*HR foams*), viene ottenuta col medesimo procedimento ma variando la struttura dei polioli (maggiori funzionalità idrossiliche e

maggior peso equivalente) e inserendo reticolazione nella struttura. Queste schiume presentano un elevato ritorno elastico in seguito a compressione e vengono utilizzate come imbottiture. Una differente tipologia di schiume flessibili, detta a bassa resilienza o a memoria di forma, ha spiccato comportamento viscoso e risponde allo sforzo di compressione con un certo ritardo. Da questo comportamento origina la proprietà intrinseca di mantenere la forma dell'oggetto che ha causato la compressione. Tali schiume sono usate nella produzione di materassi e cuscini a memoria di forma.

Per le *molded foams* i reagenti vengono miscelati e quindi iniettati (o versati) in uno stampo che verrà riempito completamente dalla schiuma in espansione. La schiuma viene poi lasciata solidificare nello stampo, che viene quindi aperto per estrarre il pezzo finito, e infine viene lasciato a raffreddare e completare il processo di cura, come nel caso precedente. Questa metodica, vista la necessità di un raffreddamento all'interno dello stampo, ha una minore velocità di produzione rispetto alla *slabstock foam* ma permette di creare forme complesse e di limitare gli scarti in fase di taglio del pezzo. Oltre a fungere da compatibilizzanti tra oligo-poliolo e isocianato, i tensioattivi ricoprono un ruolo fondamentale nella formazione delle bolle. In assenza degli stessi le bolle potrebbero, infatti, una volta giunte a una certa espansione, dare coalescenza facendo collassare l'intera struttura della schiuma. Una corretta formulazione del tensioattivo permetterà invece una crescita delle bolle parallelamente alla tensione superficiale tale da garantire una crescita stabile delle bolle<sup>21</sup>.

Le schiume rigide, diversamente dalle schiume flessibili, sono utilizzate unicamente a scopo isolante, principalmente in campo edilizio e in ambiti in cui è richiesto un buon isolamento termico, acustico o dalle vibrazioni. Tali schiume vengono prodotte principalmente in forma di lastre solide o soluzioni bicomponente per la deposizione spray. Per queste ultime le caratteristiche maggiormente richieste sono una rapida gelazione, in modo tale da permetterne l'applicazione anche su pareti verticali minimizzando le colature, e una buona resistenza alla fiamma. La velocità di gelazione richiesta per la produzione di pannelli, pur rimanendo elevata, deve essere minore, in modo tale da permettere al formulato di riempire lo stampo prima della completa solidificazione.

#### **1.1.7. Elastomeri poliuretanic**

La struttura del poliuretano permette di sintetizzare elastomeri sia termoindurenti sia termoplastici, con ottima resistenza all'abrasione, proprietà dinamiche e prestazioni a

bassa temperatura. Le applicazioni degli elastomeri poliuretanici spaziano tra calzature, pannelli interni per il settore automobilistico, tamponi per la lucidatura di circuiti integrati, ruote per pattini, sacche di sangue, film polimerici e molto altro<sup>2</sup> (Figura 1.18).



**Figura 1.18:** Esempi di applicazioni di elastomeri poliuretanici. Da in alto a sinistra una sacca di sangue, dei tamponi da lucidatura, soles di scarpe e una ruota per pattini.

L'importanza della produzione di elastomeri poliuretanici termoplastici (TPU, *thermoplastic polyurethanes*) è data dalla possibilità di unire le ottime proprietà degli elastomeri poliuretanici alla più semplice processabilità dei termoplastici. I TPU possono essere formati utilizzando tecniche che comportano la fusione del polimero, come estrusione, stampaggio a iniezione, spalmatura e stampa 3D. Quest'ultima è di particolare interesse perché permette di creare forme complesse con scarto di materiale minimo e senza la necessità di usare uno stampo, eliminando quindi il tempo di raffreddamento all'interno dello stesso e riducendo i costi fissi. Per ottenere le ampie deformazioni reversibili che caratterizzano gli elastomeri, sono necessarie catene altamente flessibili, ovvero con possibilità di rotazione attorno ai legami e scarse interazioni intermolecolari, e la presenza di reticolazioni (o *cross-linking*) per impedire lo scorrimento plastico tra le catene polimeriche. Questa reticolazione può essere sia di natura chimica sia di natura fisica. La natura bifasica dei poliuretani, formati da fasi soft amorfe e fasi hard cristalline, permette di produrre elastomeri senza la necessità di inserire reticolazioni esterne attraverso tecniche come la vulcanizzazione della gomma naturale o la formazione di copolimeri a blocchi. Le reticolazioni fisiche nei poliuretani sono ottenute attraverso la formazione di legami a idrogeno e dei domini hard. Le reticolazioni

chimiche vengono inserite aggiungendo nella miscela di reagenti dei monomeri multifunzionali<sup>22</sup>. Questo sistema bifasico può essere comparato a blend polimeriche con ottima adesione tra le fasi, ottenuta attraverso i legami chimici. Le blend di polimeri immiscibili combinano le proprietà di tutti i loro componenti. I segmenti soft contribuiscono all'estensione e al recupero elastico, mentre i segmenti hard contribuiscono all'alto modulo elastico e alla resistenza del "composito". I domini hard si comportano da agenti rinforzanti, a patto che la frazione in volume superi il 20%, la dimensione dei cristalli sia inferiore a 0,1  $\mu\text{m}$  e che la temperatura di utilizzo sia sufficientemente inferiore alla temperatura di rammollimento della fase hard<sup>23</sup>. Essi hanno una migliore azione di rinforzo rispetto a quella delle cariche particellari grazie alla loro deformabilità e alla maggiore uniformità della distribuzione nel volume del polimero.

Per la produzione di TPU è molto importante che tutti i monomeri utilizzati abbiano funzionalità 2. È stato dimostrato che segmenti soft con funzionalità fino a 2,05 non modificano in modo rilevante la processabilità dei TPU, mentre salendo anche solo a 2,1 il polimero sintetizzato risulta impossibile da processare come fuso<sup>24</sup>. Per tale motivo per la gran parte dei TPU vengono utilizzati MDI e butandiolo per i segmenti hard. La formulazione dei segmenti soft viene regolata secondo i requisiti di prestazioni e di costo del pezzo finito. Per applicazioni sensibili all'idrolisi vengono utilizzati principalmente oligo-polieteri. Tra essi i più utilizzati sono politetrametilen etere glicole (PTMEG) e polipropilen glicole (PPG). In generale tra i due è preferibile utilizzare il PTMEG poiché, al contrario del PPG, essendo lineare provoca una migliore dispersione della fase hard. Inoltre, il minor contenuto di gruppi eterei, che fungono da accettori di legami a idrogeno dai gruppi uretanici e ureici contenuti nella fase hard, migliora la separazione di fase hard - soft. Queste caratteristiche donano delle proprietà meccaniche migliori ai TPU prodotti con PTMEG rispetto a quelli prodotti con PPG<sup>25</sup>. L'utilizzo di PPG è legato al suo minor costo, dovuto al basso prezzo dell'ossido di propilene, dal quale è prodotto. Nel caso che il costo sia di primaria importanza e che l'idrolisi del prodotto finito non sia un problema, vengono utilizzati segmenti soft a base di poliesteri. I più utilizzati a livello industriale vengono prodotti per policondensazione di acido adipico e butandiolo. Gli oligo-poliesteri hanno un costo inferiore alla metà di quello del PTMEG e portano comunque alla formazione di TPU con proprietà accettabili. Inoltre, i poliesteri migliorano la stabilità termica del TPU rispetto a quelli prodotti con polieteri, ma in presenza di

umidità e calore possono depolimerizzarsi, causando quindi una perdita in peso molecolare.

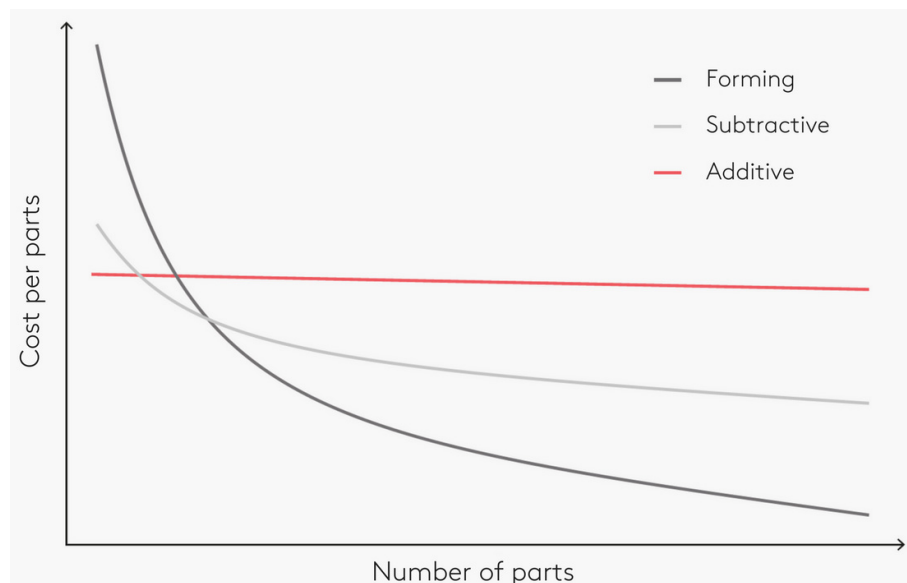
### **1.1.8. Caratterizzazione analitica dei poliuretani**

Per prevenire l'ottenimento di prodotti di scarsa qualità in industria vengono eseguite varie analisi di controllo sui materiali utilizzati per la produzione. Le cause più comuni dell'ottenimento di prodotti con qualità scadenti sono la miscelazione non ottimale dei reagenti o una differenza nella stechiometria tra i gruppi isocianato e non isocianato. È quindi molto importante ottenere una valutazione precisa della funzionalità di ogni componente della miscela tramite metodi validati. Si eseguono quindi test seguendo metodi standard ASTM per la valutazione del numero di ossidrile e del contenuto di isocianato per unità di massa, in modo tale da poter eseguire calcoli stechiometrici corretti.

Una volta eseguita la polimerizzazione possono essere impiegate diverse tecniche di analisi per valutare la struttura e le proprietà meccaniche del prodotto finale. Per quanto riguarda l'analisi morfologica vengono utilizzate principalmente tecniche di microscopia e spettroscopia come ad esempio la spettroscopia infrarossa (specialmente con metodo a riflettanza totale attenuata, o ATR, per materiali opachi) e osservazioni al microscopio elettronico o ai raggi X. Per la valutazione del comportamento del materiale durante il suo ciclo di vita si eseguono una serie di prove meccaniche combinate ad analisi calorimetriche, necessarie alla valutazione delle proprietà termiche. A seconda dell'utilizzo finale i pezzi verranno testati in compressione, trazione o flessione per valutarne le proprietà desiderate. Per tali prove sono disponibili vari metodi ASTM, ma i vari produttori spesso utilizzano test propri, messi a punto tramite anni di esperienza per valutare in maniera più accurata le caratteristiche utili alle specifiche condizioni d'uso<sup>2</sup>.

## 1.2. Stampa 3D

Con stampa 3D si intende un insieme di tecniche di formatura mediante produzione additiva sulla base di un modello tridimensionale digitale. L'invenzione della stampa 3D viene attribuita a Charles W. Hull che, nel 1986, depositò il brevetto per un sistema per la generazione di oggetti tridimensionali tramite stereolitografia<sup>26</sup>, inventando di fatto la prima stampante 3D nella storia. Dal 1986 la stampa 3D si è evoluta notevolmente, sviluppando nuove tecnologie capaci di produrre oggetti, non solo da fotopolimeri termoindurenti, ma anche utilizzando polimeri termoplastici o metalli. Nel 2009 la scadenza del brevetto sulla tecnologia della modellazione a deposizione fusa (FDM, *Fused Deposition Modeling*) ad opera di Scott S. Crump<sup>27</sup> ha abbassato notevolmente il costo delle stampanti 3D, rendendo economicamente favorevole la produzione e l'acquisto di versioni da banco. Questo limita enormemente l'investimento iniziale necessario rispetto ai metodi di produzione sottrattiva e per stampaggio a iniezione e, dovendo rientrare di un investimento minore, fa sì che il costo del singolo pezzo sia meno influenzato dal volume di produzione, come mostrato nella *Figura 1.19*.



**Figura 1.19:** Costo per pezzo rapportato al volume di produzione per metodi di formatura additiva (in rosso), sottrattiva (in grigio) e per stampaggio (in nero).<sup>28</sup>

Inoltre, la stampa 3D permette una quasi totale libertà in fatto di geometria dei pezzi da produrre. La più grande limitazione di tali tecnologie è la grande difficoltà nel replicare alcune proprietà dei pezzi formati attraverso stampaggio o produzione sottrattiva. La maggior parte delle tecniche di stampa 3D produce, infatti, pezzi che sono

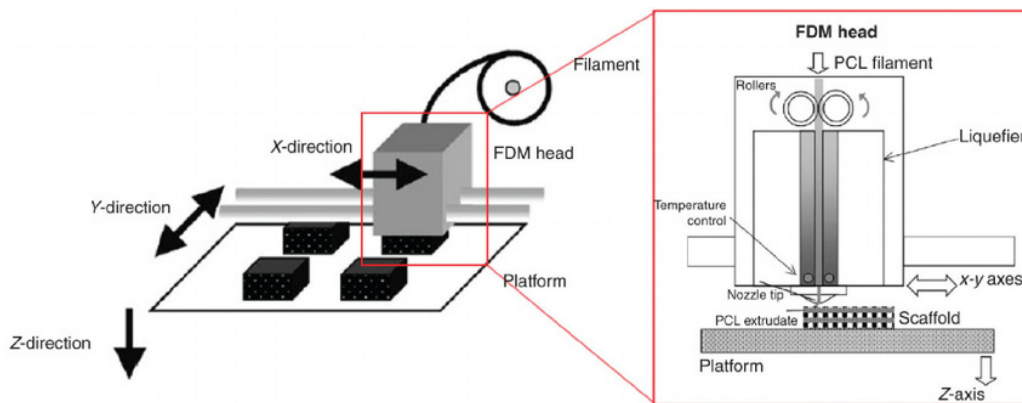
intrinsecamente anisotropi o non completamente densi. A seconda dell'utilizzo, tali caratteristiche possono essere desiderate o meno.

Le tecniche di stampa 3D possono essere divise a seconda del materiale utilizzato. I polimeri termoplastici vengono stampati tramite FDM (o FFF, *Fused Filament Fabrication*) e sinterizzazione laser selettiva (SLS, *Selective Laser Sintering*), due tecniche che comportano la fusione del polimero, alimentato sotto forma di fili nel primo caso e di polvere nel secondo. I polimeri termoindurenti vengono stampati tramite stereolitografia (SLA), *digital light processing* (DLP) o *material jetting*. Tali tecniche necessitano che la resina sia fotopolimerizzabile, in quanto utilizzano radiazioni UV per far avvenire la polimerizzazione. Infine, i metalli vengono stampati direttamente tramite tecnologie di *powder bed fusion* (DMLS, *Direct Metal Laser Sintering*, e SLM, *Selective Laser Melting*), che utilizzano una fonte di calore per fondere o sinterizzare la polvere metallica, e indirettamente tramite *Binder Jetting*, una tecnologia che utilizza un polimero per legare tra loro particelle di sabbia o metallo per creare la struttura tridimensionale.

Nonostante queste diverse tecnologie sfruttino diversi principi per l'effettivo stampaggio del pezzo, il processo dal design al prodotto finito deve seguire degli step comuni a tutte le tecniche di stampa. Innanzitutto, è necessario produrre un modello 3D digitale. I metodi più comuni per farlo sono la modellazione CAD (*Computer Aided Design*) e la scansione 3D di un oggetto da replicare. Il file così creato va quindi convertito in un formato che possa essere interpretato da una stampante 3D. Si converte il modello CAD in un file STL (acronimo di *Standard Triangle Language*), che viene quindi importato in un programma di *slicing*, che taglia il modello 3D creando la struttura a strati che la stampante produrrà e la converte in linguaggio macchina<sup>29</sup>. Il file così creato è quindi pronto per essere caricato nel programma di controllo della stampante, che procede alla produzione del pezzo secondo il principio della tecnica selezionata. Una volta completata la stampa l'oggetto va rimosso dalla piattaforma di stampa, operazione che può variare dalla semplice estrazione del pezzo dalla piattaforma a processi più complessi in cui il suddetto pezzo va liberato dai resti del materiale di stampa o staccato dalla piattaforma senza essere rovinato. Infine alcune tecnologie di stampa richiedono trattamenti successivi, come ad esempio la rimozione dei supporti o il completamento del processo di cura sotto luce ultravioletta.

### 1.2.1. Fused Deposition Modeling (FDM)

La FDM utilizza una testa di estrusione per depositare il materiale fuso usato per la stampa lungo un percorso determinato dal file STL, dove solidifica per formare il pezzo solido. Una volta completata la stampa di uno strato, la piattaforma di costruzione si abbassa e il processo viene ripetuto costruendo il pezzo strato dopo strato. Il polimero utilizzato come materia prima viene alimentato sotto forma di filamento attraverso dei rulli che lo spingono attraverso l'ugello riscaldato, come si può vedere nella *Figura 1.20*.



**Figura 1.20:** Schema di una stampante FDM con ingrandimento della testa di estrusione.<sup>30</sup>

Le stampanti 3D con tecnologia FDM sono molto diffuse in impianti industriali, case, uffici e istituzioni accademiche<sup>31</sup>. Tale tecnologia viene comunemente usata per la prototipazione rapida e modelli per *investment casting* grazie al basso costo delle stampanti da banco e di alcune delle materie prime impiegate. I polimeri più utilizzati per la produzione per FDM spaziano dalle commodities termoplastiche (polietilene, polipropilene, polivinilcloruro, etc.) a polimeri ad alte prestazioni come TPU, poliammidi, polietere etere chetone (PEEK) e polietereimmide (PEI). In generale più migliorano le prestazioni del polimero, maggiore è il suo costo e maggiore è la temperatura richiesta per rammollirlo e quindi stamparlo.

Mentre per la prototipazione e i modelli spesso sono sufficienti stampanti da banco, per le applicazioni in cui il pezzo finale andrà prodotto tramite FDM sono più indicate stampanti di tipo industriale, che permettono un miglior controllo dell'ambiente di stampa tramite camere termostate più grandi con la possibilità di fluire gas per controllare l'atmosfera di stampa, e di variare il polimero stampato in corso d'opera grazie alla doppia testa d'estrusione.



### Proprietà meccaniche

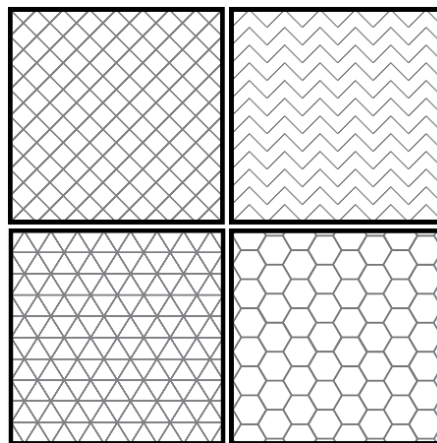
I pezzi prodotti tramite FDM sono intrinsecamente anisotropi a causa della costruzione strato su strato. Durante la stampa l'adesione tra gli strati viene ottenuta grazie al calore del nuovo strato appena estruso, che fonde parzialmente lo strato precedente, e alla leggera pressione esercitata dall'ugello. Sulla superficie si formano quindi delle microvalli visibili a occhio nudo in corrispondenza delle giunzioni tra gli strati, da cui si possono originare delle cricche se il pezzo viene sottoposto a un carico. Le proprietà meccaniche dei pezzi prodotti tramite FDM possono essere controllate utilizzando vari metodi.

Da test eseguiti investigando il carico di rottura di campioni di TPU, l'isotropia dei pezzi stampati può essere migliorata diminuendo l'*air gap* tra i vari strati (uno dei parametri che possono essere controllati durante la stampa). All'interno dello stesso studio è stato notato che la temperatura di stampa, una volta superata la temperatura di fusione del filamento, non influenza significativamente il carico di rottura del pezzo stampato<sup>29</sup>. Un altro metodo per migliorare le proprietà meccaniche dei materiali stampati tramite tecnologia FDM è di realizzare la stampa in atmosfera inerte. I test che hanno condotto a questo risultato sono stati eseguiti su campioni di acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS, un polimero completamente amorfo) e di nylon (semicristallino). I campioni di ABS stampati in atmosfera inerte hanno mostrato un maggior allungamento a rottura, mentre i campioni di nylon una maggiore resistenza alla trazione rispetto alle controparti stampate in aria. Per l'ABS la ragione di questa migliore allungabilità è stata attribuita a una minore degradazione del polimero durante la procedura di stampa, mentre la maggiore resistenza del nylon è stata attribuita a una minore cristallinità del polimero trattato in atmosfera inerte<sup>32</sup>.

### Struttura e finitura

In fase di progetto possono essere variate sia la geometria sia la percentuale di *infill*. L'*infill* è il riempimento interno dei pezzi che, per risparmiare tempo di stampa e materiale, solitamente non vengono stampati pieni, ma con una percentuale di solido al loro interno (detta appunto percentuale di *infill*) nella maggior parte dei casi del 20%, adeguata per la maggior parte delle applicazioni della stampa 3D. Per produrre pezzi che necessitano superiore resistenza tale percentuale può essere aumentata fino anche al 100%, mentre per modelli utilizzati per verificare forma e dimensioni esatte del progetto è possibile stampare con una percentuale di *infill* del 10% in modo tale da accorciare sia i

tempi che i costi di stampa<sup>28</sup>. Non è possibile stampare pezzi completamente cavi poiché l'ugello di stampa ha bisogno di un supporto su cui depositare il polimero estruso. È però possibile creare brevi "ponti" da un supporto all'altro di lunghezza massima di pochi millimetri senza che essi risultino incurvati sotto il loro stesso peso. Per quanto riguarda la geometria dell'*infill* le strutture più utilizzate sono la rettangolare, la triangolare, quella a nido d'ape e quella a onde (Figura 1.21). Per le stampe standard viene utilizzato un *infill* di tipo rettangolare, mentre nel caso sia necessaria una maggiore resistenza a parità di peso sono più indicate strutture triangolari o a nido d'ape, dove la prima offre la resistenza, in particolar modo laterale, migliore, mentre la seconda offre il miglior rapporto resistenza/materiale usato. Gli *infill* qui descritti si ripetono identici lungo tutta l'altezza dell'oggetto. È possibile creare anche geometrie di *infill* più complesse costruite su tre dimensioni piuttosto che due.

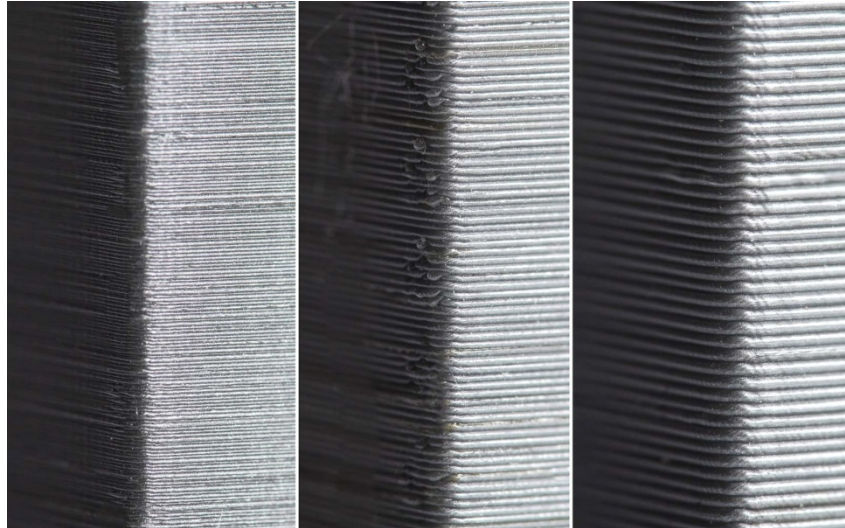


**Figura 1.21:** Geometrie di *infill* più comuni, da sinistra in alto: rettangolare, a onde, triangolare e a nido d'ape.

Analogamente a come non è possibile creare pezzi completamente cavi, vi sono alcune limitazioni nelle strutture stampabili a causa dei vincoli imposti dal metodo di stampa. Ad esempio non è possibile stampare sporgenze che formino con la superficie orizzontale un angolo minore di 45°, o creare bordi orizzontali più profondi di 3 mm senza che la struttura si deformi sotto il suo peso<sup>28</sup>. Queste limitazioni possono essere aggirate aggiungendo dei supporti esterni alla struttura, che a seconda della stampante utilizzata utilizzano lo stesso polimero della stampa principale o un polimero diverso, solitamente solubile come alcol polivinilico (PVA, solubile in acqua) o polistirene ad alto impatto (HIPS, solubile in una miscela di (R)-(+)-Limonene e alcol isopropilico). L'utilizzo di un polimero solubile rende la rimozione dei supporti più semplice e veloce, e non lascia

segni sulla superficie dove poggiava, ma aumenta il costo della stampa poiché richiede una stampante a doppia testa di estrusione.

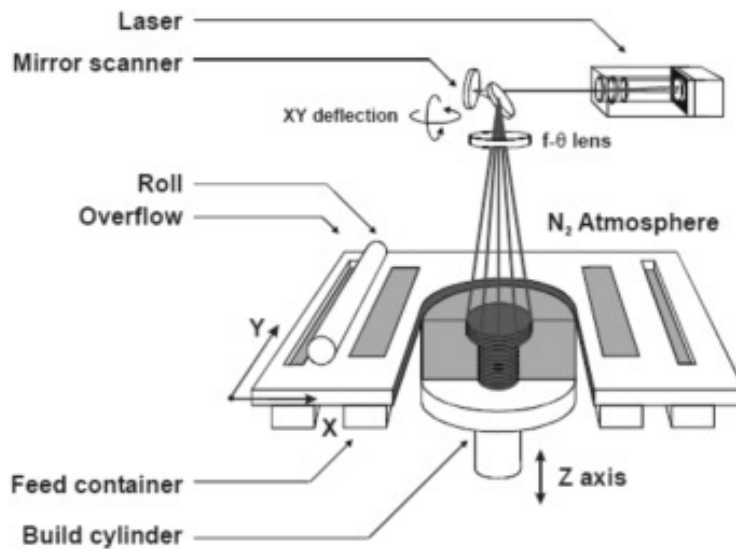
Il metodo di stampa a strati crea una finitura ruvida sulle superfici stampate, che se necessario può essere resa più liscia riducendo l'apertura dell'ugello e riducendo l'altezza degli strati, incrementando però il tempo necessario a produrre i pezzi (*Figura 1.22*). In alternativa le superfici esterne possono essere levigate a stampa ultimata.



**Figura 1.22:** Ingrandimento della superficie di oggetti stampati tramite FDM con altezza degli strati, da sinistra a destra, di 50, 200 e 300  $\mu\text{m}$ .<sup>28</sup>

### 1.2.2. Selective Laser Sintering (SLS)

La SLS utilizza un laser a  $\text{CO}_2$  per sinterizzare selettivamente un sottile strato di polvere polimerica per volta sino a formare un oggetto tridimensionale. Il polimero viene alimentato nella camera di stampa tramite una lama o un rullo in modo da stendere uno strato sottile e uniforme. Come per la FDM, una volta completata la scansione di una sezione la piattaforma di costruzione si abbassa dello spessore di uno strato (*Figura 1.23*). La polvere non sinterizzata non viene rimossa dal contenitore fino a stampa ultimata, fungendo da supporto per il pezzo in produzione ed eliminando quindi la necessità di stampare dei supporti. Questa polvere, anche se non viene processata direttamente subisce dei cicli termici a causa del calore del contenitore di stampa e della scansione del laser. Per tale motivo la polvere in eccesso non può essere riutilizzata al 100%, ma viene solitamente miscelata in parti uguali con polvere vergine<sup>33</sup>. È quindi opportuno ottimizzare l'orientamento dei pezzi in modo tale da minimizzare gli spazi vuoti, e di conseguenza lo spreco di polvere polimerica.



**Figura 1.23:** Schema di una stampante SLS. Al centro vi è la camera di stampa poggiata su un pistone mobile, ai lati si trovano i contenitori di alimentazione e in alto si trova il laser con un sistema di specchi per direzionarlo.<sup>34</sup>

Accuratezza e finitura delle superfici sono governate da tre fattori: altezza degli strati, dimensione del raggio del laser e grana della polvere polimerica. Mentre i primi due sono parametri della macchina che non sempre possono essere regolati la grana può essere modificata semplicemente alimentando una polvere più o meno fina. Polveri più grosse sono più semplici da maneggiare e creano meno problemi durante la distribuzione degli strati, ma rendono le superfici più ruvide, mentre polveri più fini rendono le superfici più lisce, ma sono più difficili da maneggiare.

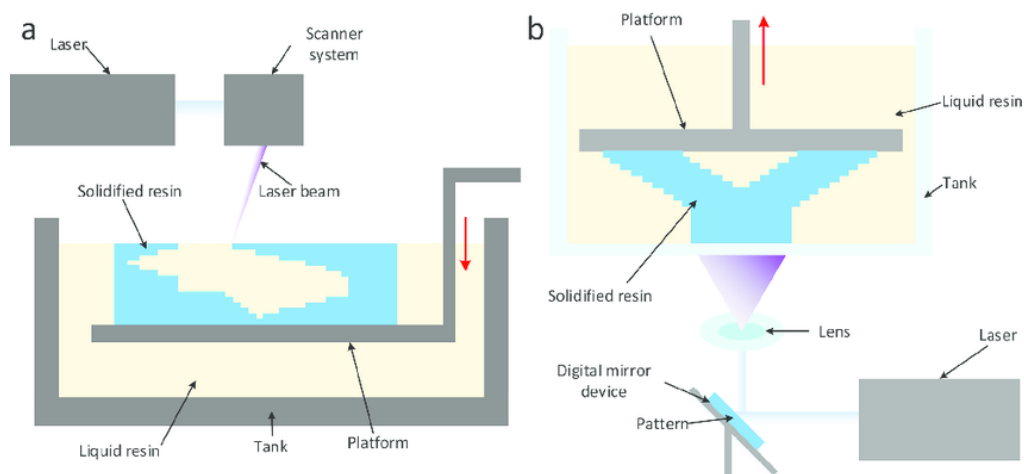
Nonostante, come tutti i metodi di stampa 3D, la SLS crei gli oggetti strato su strato, i pezzi prodotti con tale tecnica presentano solitamente proprietà isotrope, poiché l'esposizione al laser causa la fusione delle particelle in tutte le direzioni, garantendo un'adesione tra gli strati ottimale. Oltre alla manipolazione delle polveri, il maggior problema riscontrato nella stampa SLS è la deformazione dei pezzi durante la stampa stessa. Man mano che ogni strato viene sinterizzato si fonde con quello sottostante, che intanto si sta raffreddando. Questo raffreddamento disomogeneo causa la contrazione dell'ultimo strato, che può quindi deformare gli strati sottostanti. Per limitare queste deformazioni la camera di stampa viene mantenuta a una temperatura di pochi gradi inferiore a quella di fusione del polimero, in modo tale da limitare il gradiente di temperatura, e il pezzo viene fatto raffreddare lentamente all'interno della polvere a stampa ultimata. Come materia prima vengono utilizzate principalmente poliammidi grazie alla stabilità che mostrano durante la sinterizzazione.

La stampa per SLS viene utilizzata principalmente per produrre pezzi funzionali con geometrie complesse sfruttando, sia la possibilità di stampare materiali molto resistenti che la possibilità di produrre strutture cave senza supporti.

### 1.2.3. Polimerizzazione VAT (SLA/DLP)

Per polimerizzazione VAT si intendono le due tecniche di stereolitografia (SLA) e *Direct Light Processing* (DLP). Tale denominazione deriva dal contenitore (chiamato appunto *vat* in inglese) dove avviene la stampa. Siccome queste tecnologie utilizzano un meccanismo analogo per produrre i pezzi, saranno trattate insieme.

Le polimerizzazioni VAT utilizzano radiazioni luminose per curare una resina fotopolimerizzabile contenuta nel VAT in forma di prepolimero liquido. La differenza fondamentale tra le due tecniche risiede nella tecnologia utilizzata per la cura, e di conseguenza nella fonte luminosa. Le stampanti SLA scansionano la superficie con un laser, mentre le stampanti DLP utilizzano un proiettore digitale per illuminare interamente l'immagine di tutto lo strato allo stesso tempo. Siccome la superficie viene illuminata integralmente gli oggetti vengono stampati più velocemente tramite DLP, d'altra parte la SLA raggiunge un miglior livello di risoluzione e una miglior finitura superficiale della DLP<sup>35</sup>.



**Figura 1.24:** A sinistra si trova lo schema di una stampante SLA in configurazione top-down, a destra si trova lo schema di una stampante DLP in configurazione bottom-up.

Entrambe le polimerizzazioni VAT possono essere eseguite sia con orientazione top-down sia bottom-up (entrambe mostrate nella *Figura 1.24*). In entrambe le orientazioni il primo strato è il più critico di tutta la stampa, in quanto è necessario che aderisca bene

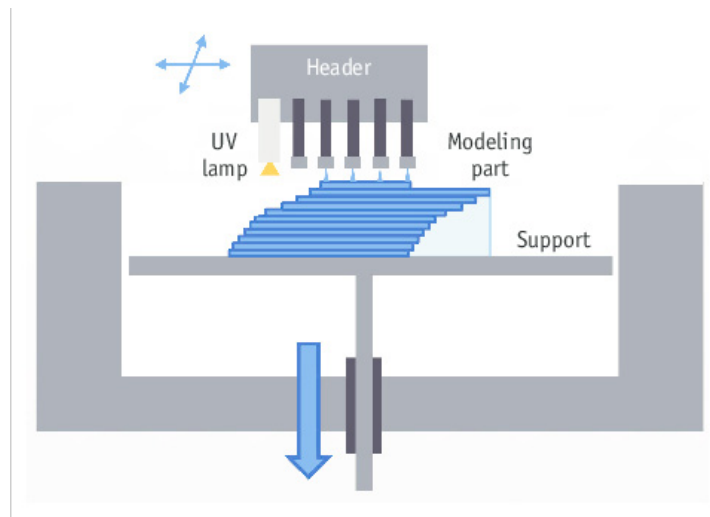
alla piattaforma di costruzione. Per l'orientazione top-down l'altro punto critico della stampa è lo spargimento del nuovo strato di resina, dopo ogni movimento verso il basso della piattaforma. Per questo è necessario assicurarsi che la resina abbia la giusta viscosità. Nel caso dell'orientazione bottom-up lo spargimento della resina è meno problematico, mentre è necessario porre particolare attenzione alla separazione del pezzo dal fondo del contenitore della resina per evitare di danneggiare il pezzo.

I processi di polimerizzazione VAT richiedono supporti per la stampa, in quanto la struttura solida non viene supportata a sufficienza dalla resina liquida. I supporti necessari possono essere stampati unicamente utilizzando lo stesso polimero del pezzo principale, in quanto il contenitore è unico. Tali supporti vanno rimossi manualmente al termine della stampa. Infine, una volta levigata la superficie per eliminare i segni dei supporti, è necessario completare il processo di cura della resina sotto luce ultravioletta.

Le polimerizzazioni VAT sono indicate per la produzione di prototipi con finitura simile a quella di oggetti prodotti per stampa a iniezione, gioielli, applicazioni ortodontiche e apparecchi acustici, grazie all'ottima finitura e all'alta accuratezza ottenibili da entrambe le tecnologie. La ragione principale per cui tali metodi di produzione non vengono largamente utilizzati per oggetti con applicazioni funzionali è dovuta alle proprietà intrinseche dei materiali utilizzati. I fotopolimeri sono infatti solitamente più fragili dei polimeri utilizzati nello stampaggio ad iniezione e tendono maggiormente a degradarsi quando esposti alla luce solare<sup>28</sup>.

#### **1.2.4. Material Jetting**

Le stampanti 3D *Material Jetting* funzionano in modo simile alle stampanti a getto d'inchiostro standard, ma piuttosto che stampare un solo strato di inchiostro, ne depositano uno strato sull'altro per creare un oggetto solido. La testa di stampa deposita centinaia di micro gocce di fotopolimero e quindi lo cura con una lampada UV. A differenza della maggior parte delle tecnologie di stampa 3D, che depositano, curano o sinterizzano il materiale di stampa punto per punto, le stampanti *material jetting* utilizzano una serie di ugelli disposti in linea per depositare il materiale (*Figura 1.25*). Grazie a questo tali stampanti possono produrre vari pezzi contemporaneamente senza effetti sulla velocità di stampa.



**Figura 1.25:** schema di funzionamento di una stampante *material jetting*. Si possono notare gli ugelli per la deposizione e la lampada UV per la cura della resina.<sup>36</sup>

La *material jetting* è una delle tecniche più accurate di stampa 3D, in grado di stampare strati fino a 16 micron di altezza, producendo superfici con un'ottima finitura. I pezzi prodotti hanno inoltre bassa tendenza a deformarsi per via del raffreddamento, poiché la stampa avviene per via fotopolimerica piuttosto che termica. Le stampanti di questo tipo necessitano di una manutenzione regolare per assicurarsi che gli ugelli non si ostruiscano. Per evitare ostruzioni va posta altrettanta attenzione allo stato fisico dei materiali di stampa. La maggior parte delle stampanti *material jetting* riscaldano le resine alla temperatura ottimale per ottenere la giusta viscosità durante la deposizione (solitamente compresa tra 30 °C e 60 °C)<sup>28</sup>.

La stampa via *material jetting* è estremamente versatile, in quanto le stampanti che utilizzano tale tecnologia utilizzano sempre almeno due materiali diversi, uno per il pezzo principale e uno per i supporti. Si possono inoltre utilizzare cartucce colorate per produrre pezzi a colori. Infine è possibile produrre parti con finitura sia lucida che opaca, con la possibilità di passare dall'una all'altra durante la stampa dello stesso pezzo. Siccome le gocce di resina devono essere depositate su di una superficie solida i pezzi prodotti per *material jetting* necessitano di supporti pieni, con un notevole utilizzo di materiale extra e un aumento dei tempi e costi di stampa. Tali supporti vengono però stampati utilizzando un polimero diverso, solitamente solubile, riducendo di molto i tempi di rimozione degli stessi.

La stampa via *material jetting* viene utilizzata principalmente per la produzione di modelli anatomici, prototipi finali a colori e stampi per stampaggio a iniezione grazie alla

possibilità di stampare accuratamente geometrie molto complesse con resine resistenti ad alte temperature. Le applicazioni di questa tecnologia sono limitate dall'alto costo della stessa e dalla relativa fragilità intrinseca dei fotopolimeri.

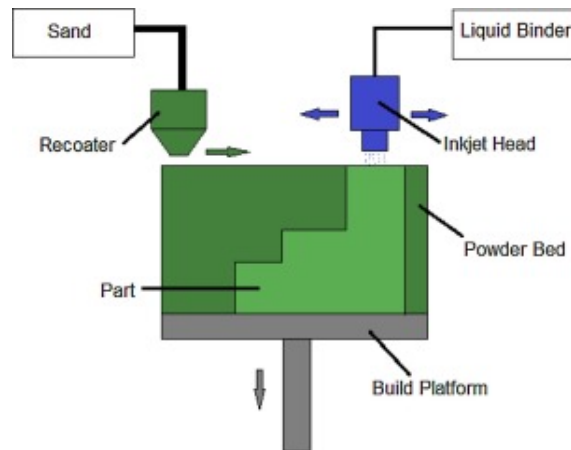
### 1.2.5. Binder Jetting

La stampa *binder jetting* consiste nella deposizione di un agente legante su un letto di polvere. Analogamente alle altre tecnologie la deposizione avviene strato su strato fino alla formazione dell'oggetto completo. Si possono distinguere due categorie di stampa *binder jetting* a seconda della polvere utilizzata: sabbia e polvere metallica. Le stampanti per *binder jetting* sono una combinazione tra quelle da *material jetting* e SLS. Il processo incomincia spargendo un sottile strato di polvere, pre-miscelata con l'attivatore, distribuita uniformemente sulla superficie della camera di stampa da uno spargitore. La stampante procede quindi a depositare il legante nelle aree da stampare<sup>37</sup>. Come per la SLS le parti non trattate della camera di stampa vengono comunque riempite di particelle solide, che sono però facilmente rimovibili e, al contrario della sinterizzazione, sono completamente riutilizzabili perché non subiscono alcun trattamento termico. La piattaforma quindi viene abbassata di uno strato e il processo si ripete fino a che tutti gli oggetti sono completi e uno strato finale di polvere viene depositato (*Figura 1.26*). Gli oggetti stampati vengono infine lasciati a completare il processo di cura del legante all'interno del letto di polvere.

La stampa *binder jetting* è una tecnologia che permette di produrre oggetti con una buona accuratezza a costi contenuti. Siccome non viene utilizzato calore non vi è nessun fenomeno di raffreddamento differenziale, perciò non si presentano fenomeni di deformazione dovuti a esso. La maggiore limitazione di tale tecnologia è la fragilità dei pezzi se non viene fatto nessun trattamento dopo la stampa.

Le applicazioni degli oggetti stampati via *binder jetting* sono diverse a seconda che si utilizzi sabbia o polvere metallica. La sabbia è solitamente usata per produrre modelli tridimensionali, con la possibilità di aggiungere una seconda testa con delle cartucce colorate in modo analogo alla stampa *material jetting*, e anime o stampi a perdere per stampaggio.





**Figura 1.26:** Schema di funzionamento di una stampante *binder jetting*. Sotto la camera di stampa si trova il pistone che permette di abbassare la piattaforma, mentre al di sopra si trovano lo spargitore delle polveri e la testa di stampa per la deposizione del legante.<sup>37</sup>

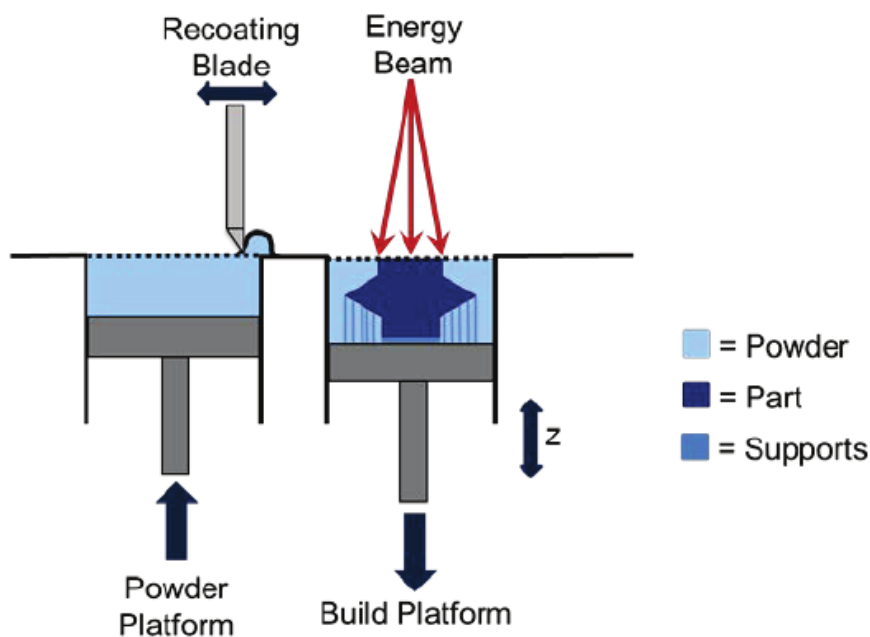
Il maggior vantaggio di utilizzare la stampa *binder jetting* per queste ultime applicazioni è la possibilità di ottenere facilmente geometrie complesse a basso costo. Le polveri metalliche, invece, non vengono mai utilizzate per applicazioni finali a causa delle scarse proprietà meccaniche degli oggetti prodotti, ma in seguito alla stampa viene applicato un trattamento atto a migliorare tali proprietà. I trattamenti più utilizzati sono l'infiltrazione di bronzo fuso per capillarità, eseguita in seguito alla rimozione del legante bruciandolo in una fornace, o la sinterizzazione delle particelle metalliche in una fornace, fino a ottenere un grado di vuoto inferiore al 5%. Quest'ultima tecnica può portare a un restringimento non uniforme del pezzo trattato, che va prevista in fase di design<sup>28</sup>.

### 1.2.6. Powder Bed Fusion (DMLS/SLM)

Le tecnologie di *powder bed fusion* producono oggetti solidi utilizzando una sorgente energetica per fondere particelle metalliche uno strato per volta. Sia la *direct metal laser sintering* (DMLS) che la *selective laser melting* (SLM) producono i pezzi attraverso un metodo molto simile alla SLS. La differenza principale rispetto a essa risiede nei materiali utilizzati. Difatti, mentre la SLS è utilizzata per produrre oggetti polimerici, la DMLS viene utilizzata per produrre pezzi da leghe metalliche sfruttando la fonte di calore per sinterizzare le particelle, mentre la SLM utilizza la fonte di calore per fondere completamente una polvere metallica di un singolo elemento. Contrariamente agli oggetti prodotti via SLS, gli oggetti stampati via DMLS e SLM necessitano di supporti per limitare le distorsioni dovute al raffreddamento differenziale. In seguito alla stampa i

pezzi prodotti per *powder bed fusion* vengono sottoposti a un trattamento termico in modo tale da ridurre le tensioni interne al metallo.

Nonostante la differenza di materiale, le stampanti utilizzate per le tecniche di *powder bed fusion* sono analoghe a quelle per SLS. La polvere metallica viene caricata in una camera di stampa, posta su di un pistone mobile, attraverso una lama o un rullo per spargere uno strato uniforme, al di sopra della quale si trova la fonte di energia utilizzata per la scansione (*Figura 1.27*). Come fonti di energia possono essere utilizzati un laser o un fascio di elettroni, con il secondo che garantisce una maggior velocità di stampa grazie alla maggiore densità energetica, a discapito di accuratezza di stampa e finitura superficiale, che risultano migliori impiegando un laser<sup>28</sup>. La stampa ha luogo in una camera riempita di gas inerte nel caso venga impiegato un laser, o in una camera a vuoto nel caso si impieghi un emettitore di elettroni<sup>38</sup>.



**Figura 1.27:** schema di funzionamento di una stampante per *powder bed fusion*. In basso si trovano le due camere, di stampa e di alimentazione, mentre in alto si trovano la lama da spargimento e la fonte di energia.<sup>38</sup>

Gli utilizzi delle tecnologie DMLS e SLM sono in diretta competizione solo con la stampa *binder jetting*. Rispetto a essa la *powder bed fusion* ha un'accuratezza dimensionale migliore e produce pezzi con proprietà meccaniche migliori, ma a un costo molto maggiore. DMLS e SLM vengono utilizzate principalmente per applicazioni mediche e ortodontiche, per le quali sarebbe estremamente dispendioso utilizzare metodi

di produzione tradizionali, e applicazioni automobilistiche e aerospaziali, per le quali viene sfruttata la possibilità di creare pezzi complessi utilizzando metalli altamente performanti in modo tale da limitare il peso del veicolo.

## 2. Scopo della Tesi

Il fondello è una parte fondamentale della divisa di un ciclista sconosciuto ai meno affini alla disciplina, ma che ricopre un ruolo di estrema importanza nel garantire il comfort dell'atleta durante l'attività, sia amatoriale che agonistica. Per garantirne anche il benessere e la salute, tale dettaglio deve garantire non solo prestazioni tecniche eccellenti, ma anche un'alta qualità dei materiali, che devono mantenere le proprie prestazioni quanto più possibile inalterate durante la sua vita d'uso, nonostante vengano sottoposti a numerosi *stress* meccanici prolungati nel tempo. Per ottenere fondelli di alta qualità è richiesta un'elevata flessibilità, riducendo al minimo l'effetto di memoria di forma. Tali caratteristiche sono garantite dall'utilizzo di schiume poliuretaniche e/o gel siliconici per la produzione dello strato ammortizzante. L'imbottitura è quindi opportunamente assemblata insieme a tessuti tecnici perché mantenga la posizione nel pantaloncino. È, inoltre, apprezzabile un'elevata traspirabilità in modo tale da garantire il massimo comfort al ciclista.

Il presente lavoro di tesi, svolto presso il gruppo Polimeri del Dipartimento di Chimica Industriale in collaborazione con il Prof. Enrico G. Campari del Dipartimento di Fisica e Astronomia, si colloca all'interno dell'attività di ricerca industriale svolta insieme all'azienda CyTech s.r.l. L'azienda, proprietaria del marchio Elastic Interface<sup>®</sup>, è specializzata nella produzione di fondelli ad alte prestazioni per atleti sia dilettanti che professionisti. Attualmente questi fondelli sono composti da un'imbottitura in schiuma poliuretanic multistrato sagomata rivestita da uno strato esterno in tessuto sintetico.

La collaborazione con l'azienda nasce dalla richiesta di CyTech s.r.l. di poter avere una valutazione della possibilità di sostituire i fondelli classici in schiuma poliuretanic con fondelli prodotti mediante la tecnica *additive manufacturing*, comunemente chiamata stampa 3D, in modo tale da permettere la produzione di imbottiture personalizzate in base alla distribuzione del peso del singolo atleta sul sellino e, parallelamente, avere una riduzione o eliminazione degli scarti di produzione. La scelta della tecnologia per la stampa 3D è ricaduta sulla *Fused Deposition Modeling*, perché con essa è possibile regolare finemente le proprietà meccaniche dei pezzi prodotti, anche internamente al manufatto, mantenendo i costi di produzione ridotti. Per il materiale è stato scelto di sfruttare il poliuretano in modo tale da mantenere le ottime proprietà meccaniche garantite da questa classe di polimeri.

Durante il presente lavoro sono state innanzitutto messe a punto alcune metodiche specifiche di caratterizzazione meccanica per ottenere dei dati rappresentativi delle principali caratteristiche richieste nelle condizioni d'uso delle imbottiture. Partendo dai dati raccolti durante la prima parte dell'attività di ricerca, ottenuti dalla caratterizzazione delle schiume poliuretatiche attualmente utilizzate per la produzione dei fondelli e dei fondelli stessi, è stata eseguita un'indagine preliminare per valutare se alcuni tipi di geometria di stampa siano adatti a sostituire le schiume come imbottitura dei fondelli da ciclista. A tale scopo sono state studiate alcune strutture diverse che potessero replicare alcune caratteristiche delle schiume, come ad esempio la densità, ipotizzando di ottenere proprietà meccaniche analoghe. Di queste strutture sono stati creati i modelli CAD e da essi, avvalendosi del supporto di aziende esterne, sono stati stampati dei provini di dimensioni ridotte per poterne testare le proprietà meccaniche.

I provini presi in analisi sono stati inizialmente caratterizzati tramite spettroscopia infrarossa e analisi calorimetriche per comprenderne la struttura chimica e valutare l'influenza del processo termico coinvolto nella stampa 3D sul poliuretano. In seguito, ne sono state valutate le proprietà meccaniche tramite analisi dinamico meccaniche, confrontandole con i dati di riferimento, per comprendere quale tipo di geometria di stampa possieda le caratteristiche maggiormente idonee all'utilizzo come sostituto delle schiume poliuretatiche nell'imbottitura dei fondelli da ciclismo.

### 3. Risultati e Discussione

#### 3.1. Caratterizzazione delle schiume usate come riferimento

Sono stati presi in considerazione come riferimento per le analisi dei provini stampati 3D, 5 campioni di schiuma poliuretanica attualmente utilizzati dall'azienda CyTech (D60, D80 D120, RDH19, HCS) come materie prime per l'assemblaggio dei fondelli e 3 campioni di fondelli assemblati (FXCY 1135, FXCY 769, FXCY 1212), già analizzati durante studi precedenti. È stato inoltre ricevuto, sempre dall'azienda, un campione di schiuma ad alta resilienza, denominato THW80, da analizzare in modo tale da poterla integrare nella produzione.

I dati delle schiume analizzate durante studi svolti nel medesimo gruppo di ricerca sono riportati di seguito. Inizialmente tutte le schiume sono state sottoposte ad un'analisi FTIR-ATR per determinarne la composizione. La schiuma D60 è risultata essere composta da poliuretano a base poliestere, le schiume D80, D120 e RDH19 sono a base polietere, mentre la schiuma HCS contiene sia catene di polietere, sia di poliestere. In un secondo momento sono state valutate le proprietà termiche dei campioni mediante l'analisi DSC, riportate nella *Tabella 1*.

**Tabella 1:** Dati calorimetrici e moduli elastici delle schiume di riferimento.

Schiuma	1° Tg (°C)	2° Tg (°C)	T <sub>max</sub> picco (°C)	ΔH (J/g)	Modulo elastico medio (kPa)
D60	-29	/	70	12,6	64±3
D80	-56	109	63	8,2	209±4
D120	-58	109	59	8	173±2
RDH19	-52	113	66	17,2	190±6
HCS	-59	/	70	13,9	234±3

La T<sub>max</sub> picco e i relativi ΔH riportati nella *Tabella 1* sono relativi ai picchi endotermici osservati nella prima scansione dei termogrammi.

Siccome, secondo il progetto, i materiali stampati 3D dovranno sostituire l'intero fondello assemblato, e non le singole schiume che lo compongono, per le proprietà meccaniche sarebbe logico prendere come riferimento il fondello stesso. I parametri di maggiore importanza per la comparazione di tali imbottiture sono il modulo elastico in compressione e lo *stress* al 40% di deformazione, due parametri solitamente riportati nelle schede comparative. A causa di limiti strumentali associati allo spessore dei campioni, non è stato possibile misurare il modulo elastico dell'intera sezione di un fondello assemblato, ma solo lo *stress* al 40% di deformazione. Come riferimento saranno quindi utilizzati i moduli elastici ricavati dalle analisi delle schiume singole (*Tabella 1*) e gli *stress* al 40% di deformazione dei fondelli assemblati sezionati (*Tabella 2*). I fondelli sono composti da zone aventi diversa composizione, e di conseguenza caratterizzate da diverse proprietà meccaniche. Ogni fondello è stato quindi campionato nelle diverse zone ed i campioni così ottenuti sono stati denominati assemblato 1, 2 e 3 secondo necessità.

**Tabella 2:** Valori degli *stress* al 40% di deformazione dei fondelli assemblati del 1°, 5° e 10° ciclo.

<b>Fondello</b>	<b><i>Stress</i> al 40% di deformazione (kPa) 1° ciclo</b>	<b><i>Stress</i> al 40% di deformazione (kPa) 5° ciclo</b>	<b><i>Stress</i> al 40% di deformazione (kPa) 10° ciclo</b>
FXCY 1135 Assemblato 1	8,1±2,5	7,4±1,8	7,2±1,7
FXCY 1135 Assemblato 2	9,9±0,2	8,9±1,3	8,8±1,2
FXCY 1135 Assemblato 3	42±7	37±10	36±11
FXCY 769 Assemblato 1	10±0,6	9,3±0,5	9,1±0,4
FXCY 769 Assemblato 2	30±1,6	28±2,3	28±2,4
FXCY 1212	19,8±1,4	17,8±1,2	17,5±1,1

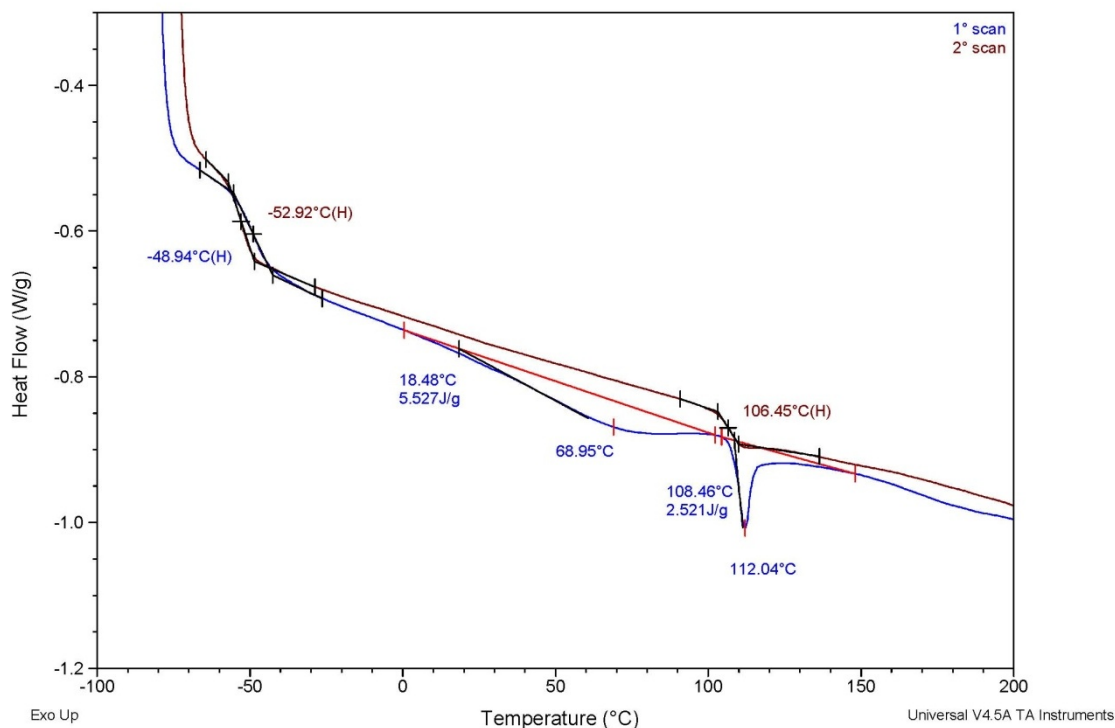
Lo *stress* al 40% di deformazione aumenta per assemblato 1, 2 e 3 perché i campioni con numeri maggiori sono le zone del fondello che necessitano una maggiore resistenza meccanica e sono, quindi, composti da un maggior numero di strati di schiuma sovrapposti.

È stata quindi analizzata la schiuma THW80 per ottenere i corrispettivi risultati di composizione, proprietà calorimetriche, modulo elastico e *stress* al 40% di deformazione effettuando analisi FTIR-ATR, DSC e dinamico meccaniche di *stress strain*. Sono state inoltre eseguite prove per valutare lo scorrimento viscoso del materiale (*creep*) in compressione in diverse condizioni per verificare il comportamento del materiale durante un utilizzo prolungato.

Di seguito sono riportati e discussi in dettaglio i risultati ottenuti.

### 3.1.1. Analisi calorimetrica

Per l'analisi DSC nei termogrammi il ciclo di raffreddamento viene omissso. Inoltre i dati riguardanti le proprietà termiche del materiale sono solitamente ottenuti dal secondo riscaldamento. Questo perché il primo riscaldamento, effettuato oltre la temperatura di fusione del polimero, e il successivo raffreddamento servono a cancellare la storia termica del materiale, e ottenere quindi dati confrontabili su campioni trattati in maniera diversa. In caso si voglia vedere l'effetto della lavorazione sul materiale analizzato, è invece opportuno ricavare i dati dal primo riscaldamento.



**Figura 3.1:** Termogramma DSC della schiuma THW80.



Dall'analisi della schiuma THW80 si osservano nella seconda scansione due transizioni a gradino attribuibili alle due transizioni vetrose<sup>39</sup> ( $T_g$ ) del polimero. La  $T_g$  a minore temperatura è visibile, a una temperatura di poco superiore, anche durante la prima scansione, mentre la  $T_g$  a temperatura maggiore è sostituita da una transizione endotermica centrata a 112 °C. È infine visibile, solo nella prima scansione, una seconda transizione endotermica centrata a 69 °C (*Figura 3.1*).

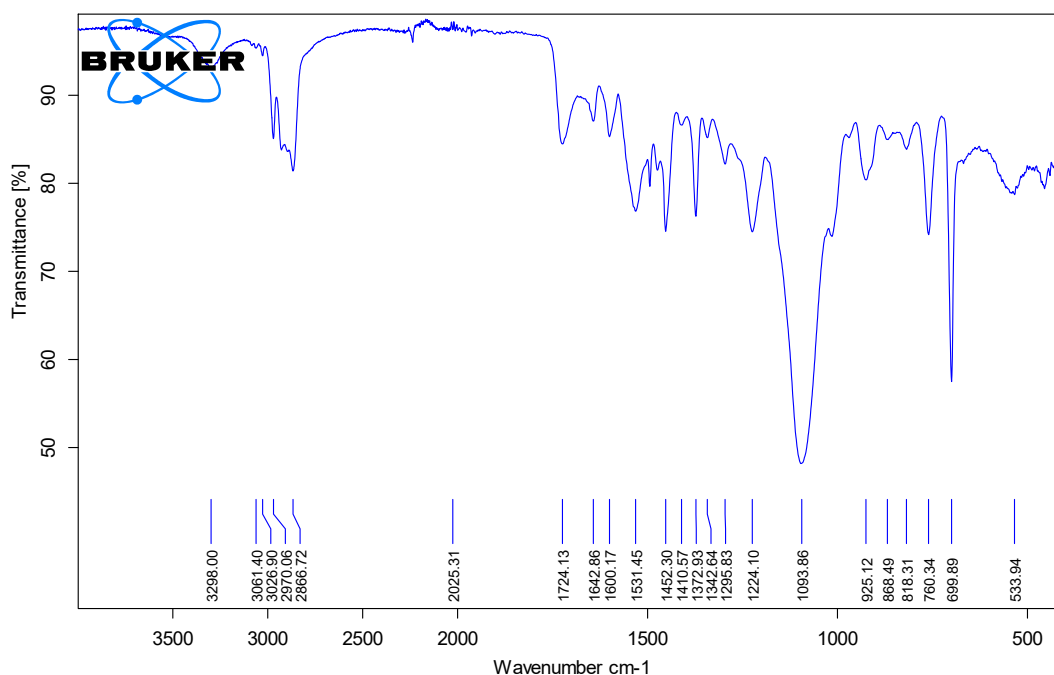
La presenza di due  $T_g$  associate alle fasi *soft* e *hard* del poliuretano, senza picchi di fusione, è caratteristica di un polimero termoindurente. Si deduce, dalla differenza minima tra le due scansioni della  $T_g$  a minore temperatura (-47 °C nella prima scansione e -53 °C nella seconda scansione), che la lavorazione della schiuma ha influenzato in modo marginale la configurazione della parte amorfa della stessa.

La presenza della transizione endotermica a più bassa temperatura unicamente nella prima scansione è riconducibile a uno stiramento delle catene polimeriche durante la fase di schiumatura, che rimangono quindi bloccate in tale configurazione a causa del raffreddamento molto veloce a cui sono sottoposte. Il picco a 112°C, che sottende una seconda  $T_g$  visibile chiaramente nella seconda scansione è invece un fenomeno tipico del rilassamento entalpico. Tale fenomeno si verifica quando un polimero viene “congelato” allo stato vetroso molto velocemente, senza lasciare, quindi, alle macromolecole il tempo di disporsi secondo un'orientazione energeticamente favorevole, come può succedere durante la gelazione di una schiuma<sup>40</sup>.

### 3.1.2. Analisi spettroscopica

Nello spettro ottenuto dall'analisi all'infrarosso (*Figura 3.2*) si possono osservare gli assorbimenti a 3061, 3027, 2970, 2866  $\text{cm}^{-1}$  corrispondenti agli stretching dei legami C-H alifatici e un assorbimento molto intenso a 1094  $\text{cm}^{-1}$  corrispondente allo stretching del legame C-O-C<sup>41</sup>. In base a questi assorbimenti<sup>42</sup> si suppone che la fase *soft* di questa schiuma poliuretana sia composta da polioli alifatici a base polietere.

Ulteriori assorbimenti d'interesse sono presenti a 3298  $\text{cm}^{-1}$  (stretching del legame N-H), 1724  $\text{cm}^{-1}$  (stretching del legame C=O) e 1224  $\text{cm}^{-1}$  (stretching del legame O=C-O-C), tutti di bassa intensità. Questi assorbimenti sono tutti attribuibili alla presenza di legami di tipo uretanico.



**Figura 3.2:** Spettro infrarosso della schiuma THW80.

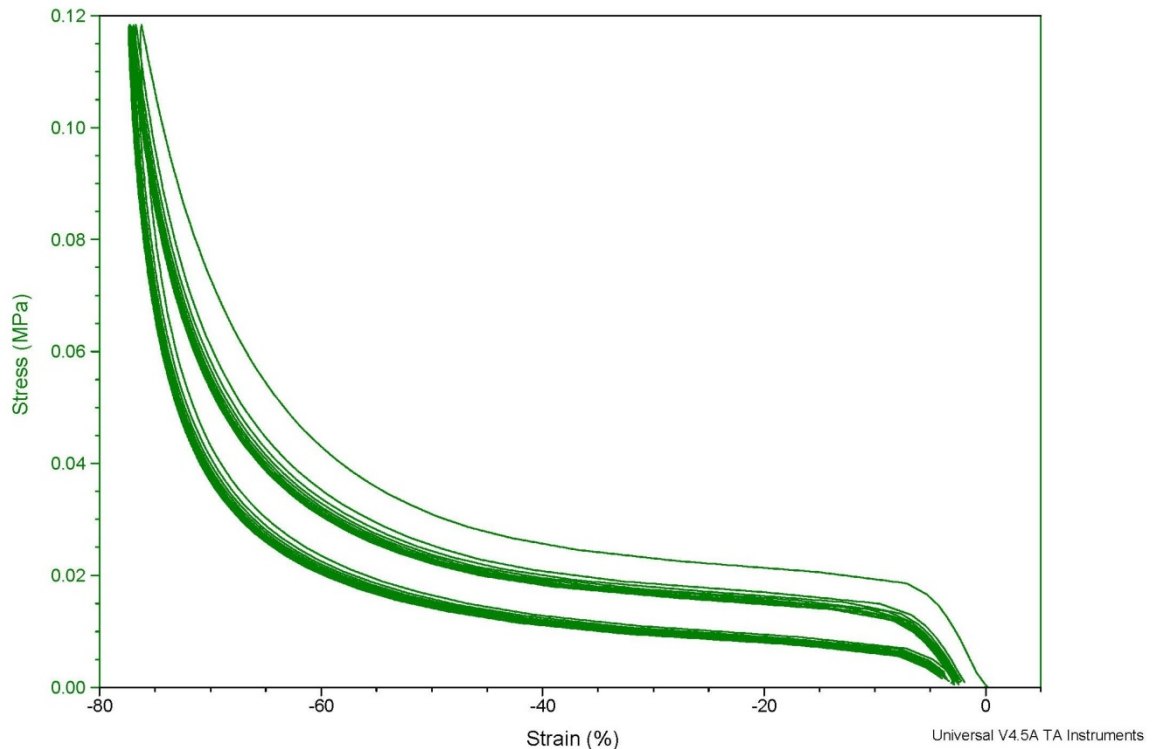
La bassa intensità del segnale attribuito alla funzionalità carbonilica conferma, in accordo con quanto affermato prima, che la fase *soft* di questo poliuretano non è a base di poliesteri come era stato inizialmente supposto, data l'alta portanza di questa schiuma. La presenza di assorbimenti intorno a  $1500\text{ cm}^{-1}$  è stata ricondotta alla presenza di anelli aromatici. Osservando le intensità relative di tali picchi<sup>41</sup> è possibile attribuirli a una struttura aromatica di tipo orto-meta. È quindi ragionevole supporre che la fase *hard* della schiuma THW80 sia formata da TDI. Il TDI è effettivamente il monomero più utilizzato per la produzione di schiume flessibili ed è quindi ragionevole includerne la presenza nella struttura analizzata.

Infine si osserva un debole assorbimento a  $1643\text{ cm}^{-1}$  dovuto alla presenza di legami bidentati a ponte di idrogeno N-H. Questo tipo di legami può essere indice della presenza di legami ureici all'interno della struttura. Questo sarebbe in accordo con la procedura di formazione di schiume flessibili, nelle quali viene utilizzata l'acqua come chain extender per formare urea.

### 3.1.3. Analisi meccanica

Per valutare le proprietà meccaniche del materiale nelle condizioni di utilizzo si sono eseguite analisi dinamico meccaniche unicamente in compressione, poiché il materiale, dovendo essere utilizzato come imbottitura, subirà principalmente sollecitazioni di questo

tipo. Tutte le prove sono state eseguite alla temperatura di 37 °C per simulare la temperatura corporea del ciclista con cui verosimilmente il materiale dovrebbe trovarsi a contatto.



**Figura 3.3:** Curve di compressione-espansione della schiuma THW80.

Il materiale è stato sottoposto a 10 cicli di compressione ed espansione con rampa di forza di 18 N/min fino a 17,8 N (di poco sotto al limite strumentale di 18 N) per testarne l'intero range di deformazione. Da queste prove è stato calcolato il modulo elastico in compressione per ogni ciclo di deformazione, e lo *stress* al 40% in compressione, sotto specifica richiesta dell'azienda. I valori di modulo elastico sono stati calcolati come rapporto tra lo sforzo e la deformazione nel tratto iniziale di massima pendenza delle curve di compressione. In questa condizione si può ipotizzare che le bolle nella struttura della schiuma siano ancora solamente deformate e non abbiano iniziato a collassare. Per individuare il punto dove eseguire il calcolo si utilizza la derivata prima dello sforzo in funzione della deformazione individuando la porzione dove assume il valore minimo (la derivata risulta negativa a causa del segno della deformazione), a cui corrisponde il tratto di pendenza massima.

La schiuma THW80 presenta un modulo elastico in compressione pari a  $320 \pm 4$  kPa. Il valore riportato è ottenuto mediando i valori di modulo elastico in compressione calcolati

per ogni ciclo, in modo tale da ottenere un valore più rappresentativo di un utilizzo continuato. Come suggerito al momento della consegna, il modulo di questa schiuma è decisamente più elevato di tutte le altre precedentemente analizzate. I valori di modulo elastico e di *stress* al 40% di deformazione relativi ai cicli 1, 5 e 10 sono riportati nella *Tabella 3*.

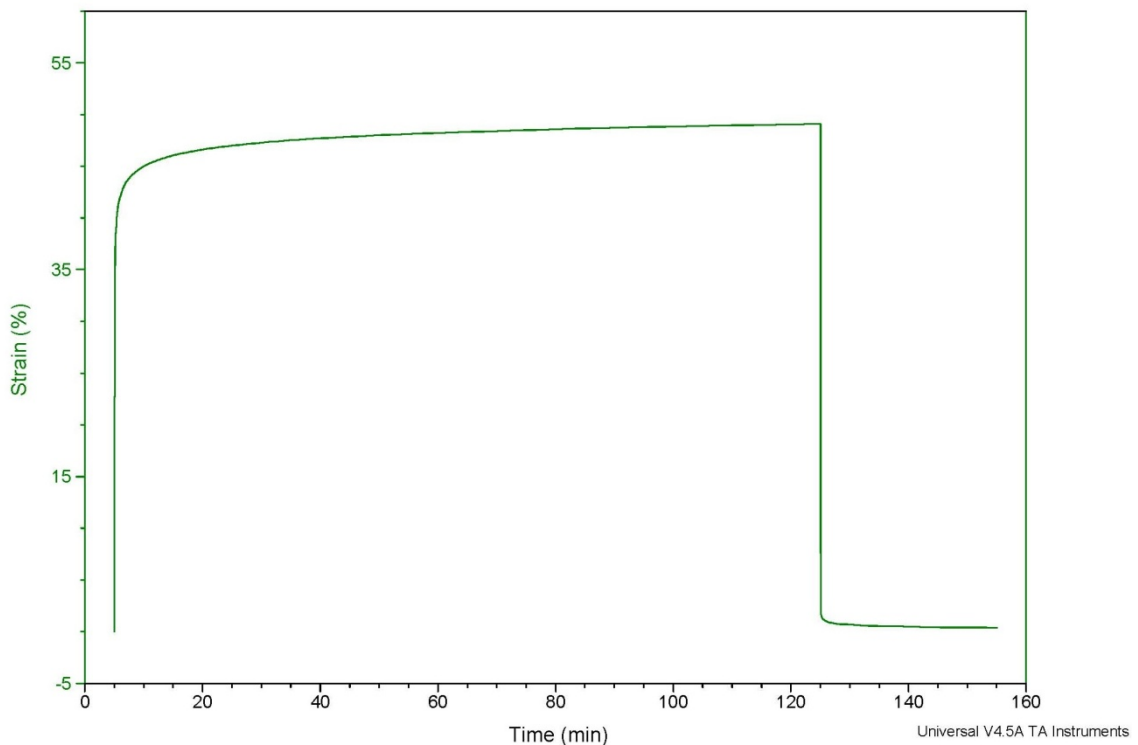
Esaminando il grafico della prova si può osservare il comportamento della schiuma durante i cicli di compressione ed espansione. Lungo il singolo ciclo si possono individuare tre zone, corrispondenti a tre distinte fasi della struttura sottoposta allo sforzo. Inizialmente si osserva una zona lineare con pendenza elevata che, come spiegato in precedenza, corrisponde all'inizio della deformazione della struttura cellulare prima che inizi il collasso delle bolle. Si osserva quindi un brusco calo della pendenza seguito da un secondo tratto lineare corrispondente al collasso della struttura della schiuma. Infine la pendenza della curva torna ad alzarsi in corrispondenza del collasso totale della struttura cellulare, quando la struttura è ormai compatta. Si può inoltre osservare una certa isteresi del materiale nella differenza del percorso tra la compressione e l'espansione nello stesso ciclo. Questa isteresi è causata dalla naturale viscoelasticità del polimero, che comporta un ritardo nella reversibilità delle deformazioni subite. A titolo di esempio nella *Tabella 3* sono riportati i valori di *stress* al 40% di deformazione in espansione per i cicli 1, 5 e 10 da confrontare con i rispettivi valori in compressione. La viscoelasticità intrinseca del polimero è anche la causa della perdita di prestazioni della schiuma tra un ciclo e il successivo. La differenza tra i diversi cicli è molto spiccata tra i primi due e si riduce tra i successivi, suggerendo il raggiungimento di un plateau nel comportamento meccanico del provino. Questo andamento è rispecchiato dai valori di *stress* calcolati nella *Tabella 3*, che presentano una differenza minima già tra il 5° e il 10° ciclo.

**Tabella 3:** Valori di modulo elastico e *stress* al 40% di deformazione in compressione e in espansione della schiuma THW80.

<b>Ciclo</b>	<b>Modulo elastico (kPa)</b>	<b><i>Stress</i> al 40% di deformazione in compressione (kPa)</b>	<b><i>Stress</i> al 40% di deformazione in espansione (kPa)</b>
1	436±6	27,6±0,3	12,38±0,09
5	307±4	18,7±0,1	11,13±0,09
10	288±3	17,8±0,1	10,66±0,08

Un ulteriore aspetto da considerare nell'utilizzo del fondello è la durata delle sollecitazioni a cui è sottoposto durante l'impiego finale del prodotto. Le uscite in bicicletta, siano esse di ciclisti professionisti o amatoriali, avranno una durata spesso superiore ai 30 minuti circa della prova precedente. Per valutare la risposta del materiale alla deformazione prolungata dovuta al peso dell'atleta sono state eseguite delle prove sottoponendo i campioni a uno sforzo costante per 120 minuti, monitorandone la deformazione in funzione del tempo per tutta l'applicazione dello sforzo e per i 30 minuti successivi al rilascio dello stesso. Lo sforzo da applicare è stato calcolato per ottenere deformazioni nell'ordine del 40% in modo tale da essere entro la zona di collasso delle bolle. La metodica utilizzata per ottenere il valore di *stress* da applicare ha prodotto risultati soddisfacenti applicata sia ai campioni di schiuma, sia ai campioni dei provini stampati.

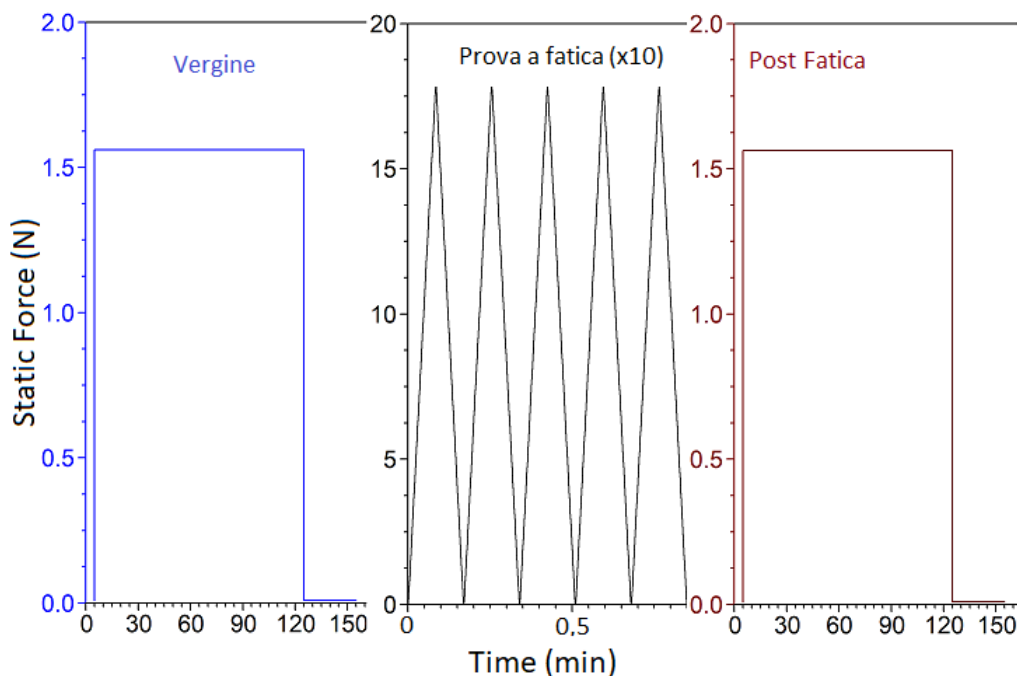
Dal grafico ottenuto (*Figura 3.4*) è possibile osservare come la schiuma raggiunga una deformazione del 42% in un minuto dall'applicazione del carico, la velocità di deformazione del campione, rappresentata dalla pendenza della curva, quindi cala rapidamente sino a stabilizzarsi dopo circa 60 minuti e infine raggiunge una deformazione del 49% dopo 120 minuti. In seguito al rilascio dello sforzo la deformazione si stabilizza dopo 15 minuti su un valore di 0,4%.



**Figura 3.4:** Grafico della prova di *creep* su THW80.

I dati ottenuti dimostrano che la schiuma THW80, una volta raggiunta la deformazione dovuta al peso dell'atleta su di essa, mantiene tale dimensione per tempi sufficientemente lunghi e una volta terminata la prestazione ritorna rapidamente alle dimensioni iniziali con un effetto di memoria di forma quasi nullo. Queste sono caratteristiche desiderabili per l'utilizzo come imbottitura per i fondelli poiché un eccessivo cedimento della struttura con il passare del tempo o uno spiccato effetto di memoria di forma ne peggiorerebbero il comfort.

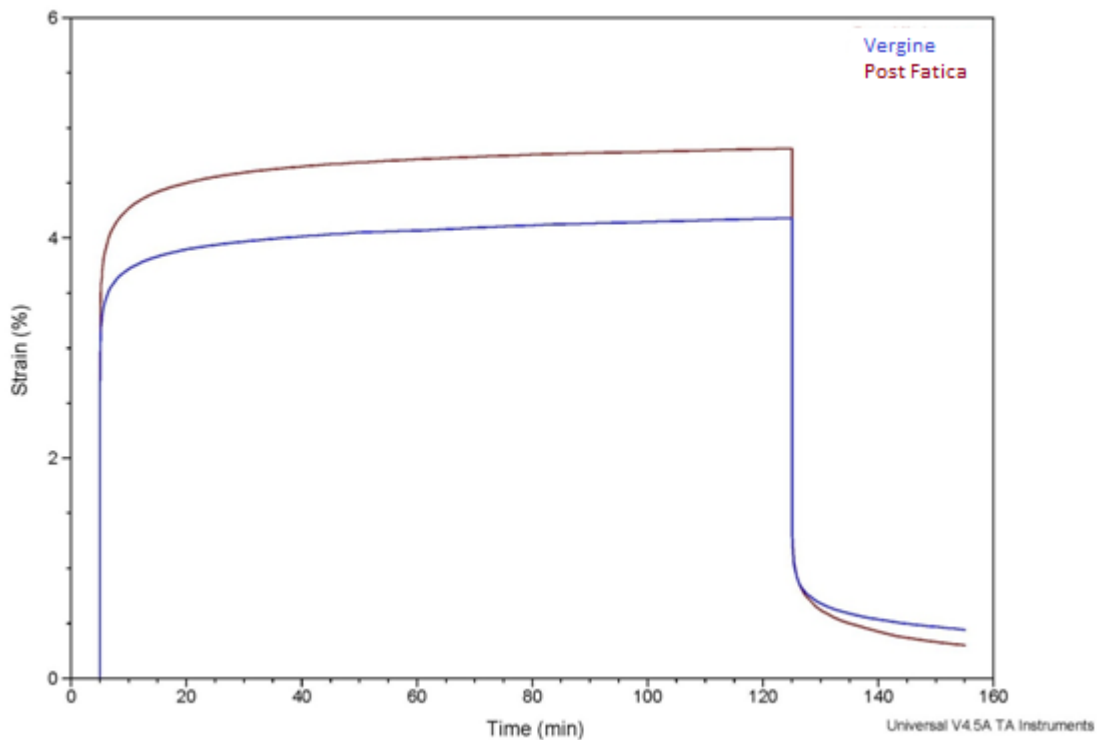
Infine la schiuma THW80 è stata sottoposta a una prova a fatica per investigare come le sollecitazioni ripetute dovute all'utilizzo possano influenzare la risposta del materiale a deformazioni prolungate. Per questo motivo sono state eseguite sullo stesso campione due prove distinte di *creep* utilizzando la stessa metodica usata per la prova precedente (120 min di carico, 30 min di espansione), ma applicando un carico di 10 kPa. Questo valore è stato scelto per ottenere deformazioni significative, ma sempre inferiori al collasso totale della struttura, su tutti i campioni analizzati. Tra le due prove il campione è stato sottoposto a 50 cicli di compressione ed espansione della durata di 10 secondi l'uno fino a 17,8 N per simulare un uso dell'imbottitura su di un fondo irregolare. La rappresentazione delle rampe di forza applicate viene mostrata nella *Figura 3.5*.



**Figura 3.5:** Rappresentazione delle rampe di forza applicate in funzione del tempo nelle prove a fatica.

Sono rappresentati solamente 5 dei 50 cicli di compressione ed espansione.

Non è stato possibile sottoporre i campioni a frequenze di deformazione superiori perché, come sarà illustrato in seguito, queste modalità non sarebbero replicabili per i campioni stampati in 3D, rendendo inutile il confronto. Si è quindi scelto di utilizzare per tutti i campioni la stessa metodica, nonostante la frequenza fosse minore rispetto a quella reale di utilizzo.



**Figura 3.6:** Confronto tra il *creep* pre e post fatica di THW80.

Dal confronto dei grafici ottenuti dalle due prove di *creep*, visibile nella *Figura 3.6*, si è osservato che in seguito all'affaticamento il campione risponde al carico con una maggiore deformazione, ma torna a una dimensione più vicina a quella iniziale una volta tolto il carico, mentre l'andamento delle due curve rimane analogo. La deformazione massima a 120 min passa da 4,2% a 4,8%, mentre la deformazione dopo 30 minuti di espansione passa da 0,44% a 0,30%.

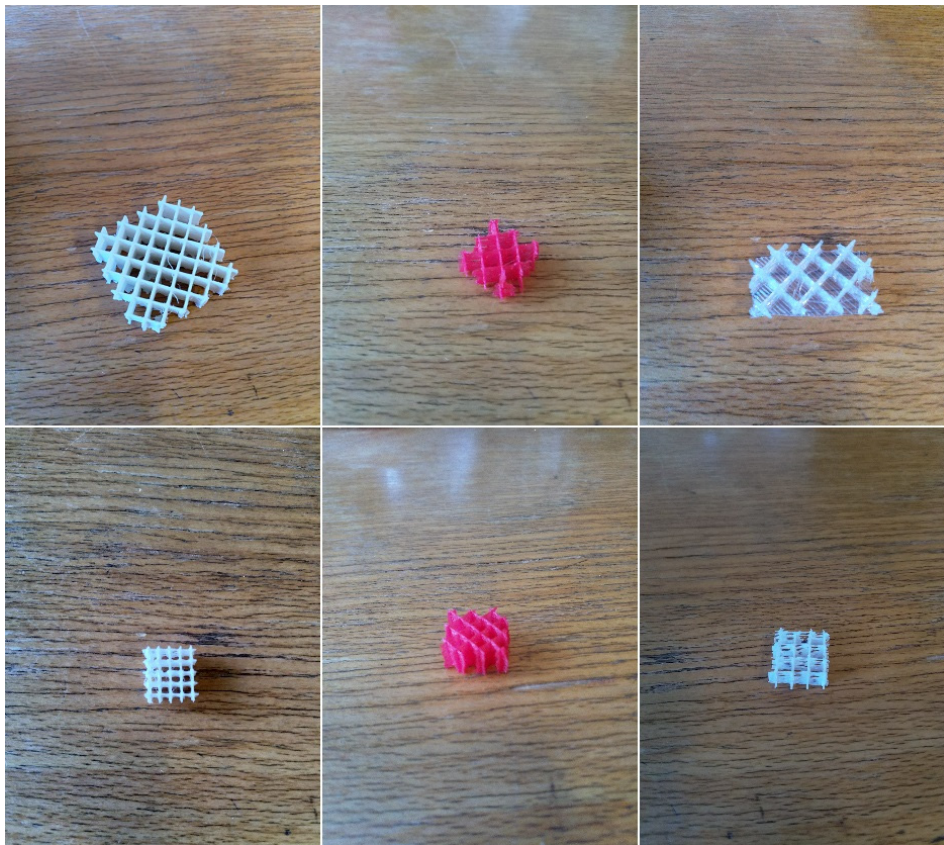
Queste differenze possono essere causate da un parziale sblocco delle catene polimeriche durante l'affaticamento. Come è stato osservato nella discussione dei dati ottenuti dall'analisi DSC, la formazione di bolle, seguita da un rapido raffreddamento, durante la produzione della schiuma blocca le catene in una configurazione termodinamicamente sfavorita. L'energia trasmessa al materiale durante le sollecitazioni ripetute per affaticare

il materiale può causare una parziale perdita di ordine delle catene polimeriche, che risultano quindi più mobili e permettono deformazioni maggiori a parità di carico.

### 3.2. Analisi preliminare dei provini stampati con *infill* quadrato

Una volta ottenuti i dati dalle analisi dei fondelli e delle schiume ricevuti dall'azienda CyTech s.r.l., si è proceduto ad analizzare sia termicamente, sia meccanicamente alcuni provini stampati in 3D. Siccome per la stampa ci si è dovuti affidare ad aziende esterne i provini analizzati sono di dimensioni ridotte. Non è stato quindi possibile prelevare una quantità di campioni sufficiente ad avere una quantità di dati statisticamente rilevante da ciascun provino. Poiché si tratta di analisi preliminari l'esigua quantità di campioni è stata sufficiente a trarre conclusioni preliminari per la prosecuzione del progetto di ricerca.

Sono stati inizialmente analizzati 6 provini con *infill* quadrato prodotti con filamenti diversi (Figura 3.7). I provini sono stati stampati con una disposizione parallela delle righe nello stesso strato, ruotate di 90° tra uno strato e il successivo. Siccome i provini R4 e R3.5 sono stati prodotti con lo stesso filamento, le analisi FTIR e DSC sono state eseguite solo sul primo.



**Figura 3.7:** Campioni dei provini stampati. A sinistra B1 e B2, al centro R4 e R3.5, a destra T5 e B4.

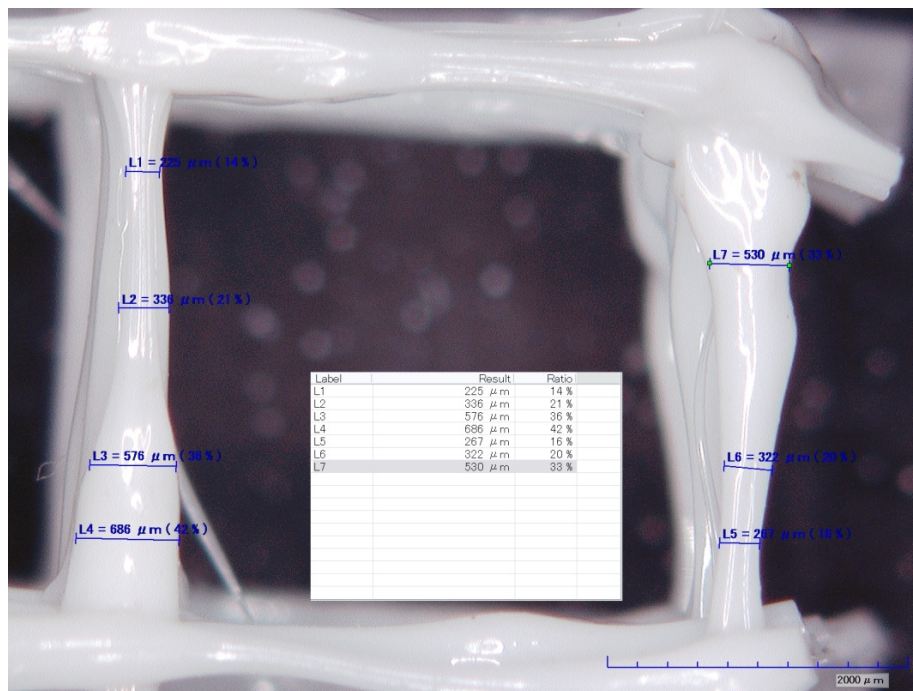


Sono state calcolate la densità apparente e il diametro dei filamenti dopo la stampa per tutti i campioni e i dati relativi ai provini con *infill* quadrato sono raccolti nella *Tabella 4*. La densità apparente, un parametro spesso usato per confrontare tra loro le schiume, è stata calcolata rapportando la massa del campione al suo volume totale, compresi i vuoti. Il diametro medio dei filamenti è stato calcolato mediando i diametri osservati al microscopio ottico.

**Tabella 4:** Densità apparente e diametro medio dei filamenti dopo la stampa dei provini stampati con *infill* quadrato.

Provino	Densità apparente (kg/m <sup>3</sup> )	Diametro filamento (μm)
R4	80	230±30
R3.5	114	320±10
B2	162	190±10
T5	140	650±20
B4	111	420±70
B1	208	520±20

Il grande errore sulle misure dei diametri denota un'irregolarità nel diametro del filamento, osservata anche al microscopio (*Figura 3.8*).



**Figura 3.8:** Provino B4 ingrandito 100 volte al microscopio ottico. Si possono osservare l'irregolarità del diametro del filamento e la disposizione a righe parallele degli strati di stampa.

### 3.2.1. Analisi calorimetrica

Dall'analisi delle prove DSC è stato osservato che tutti i provini analizzati mostrano un andamento paragonabile sia nella prima, sia nella seconda scansione. Analizzando i termogrammi sono state osservate nella seconda scansione una transizione a gradino a circa  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , attribuibile alla  $T_g$  della fase *soft* e un picco endotermico con il massimo a circa  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  attribuibile alla fusione dei cristalli che compongono la fase *hard* (Figura 3.9). La  $T_g$ , analogamente a quanto osservato per la schiuma THW80, si ritrova alla stessa temperatura nella prima scansione, mentre il picco di fusione appare a una temperatura leggermente superiore, ma con minore entalpia. Durante la prima scansione si può inoltre osservare la presenza di un ulteriore picco endotermico con il massimo a circa  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ . I dati dettagliati relativi alle transizioni osservate nella seconda scansione sono riportati nella Tabella 5.

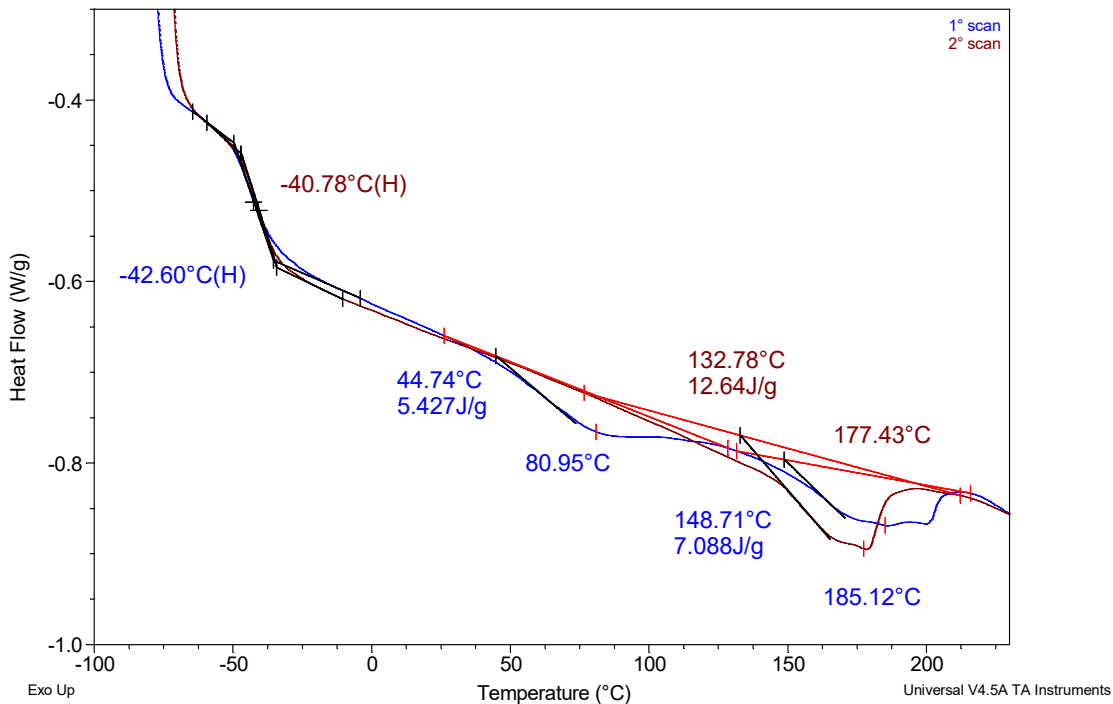


Figura 3.9: Termogramma DSC del campione R4.

Dalla differenza minima tra le temperature a cui si trovano le  $T_g$  nelle due scansioni si può dedurre che, analogamente a quanto osservato per il processo produttivo delle schiume flessibili, la stampa 3D non influenza significativamente la configurazione della fase amorfa del poliuretano.

Il picco a minore temperatura è riconducibile, in maniera analoga a quanto osservato per la schiuma THW80, a uno stiramento delle catene polimeriche durante l'estrusione del filamento nella fase di stampa.

**Tabella 5:** Dati ottenuti dalla seconda scansione DSC per i provini stampati.

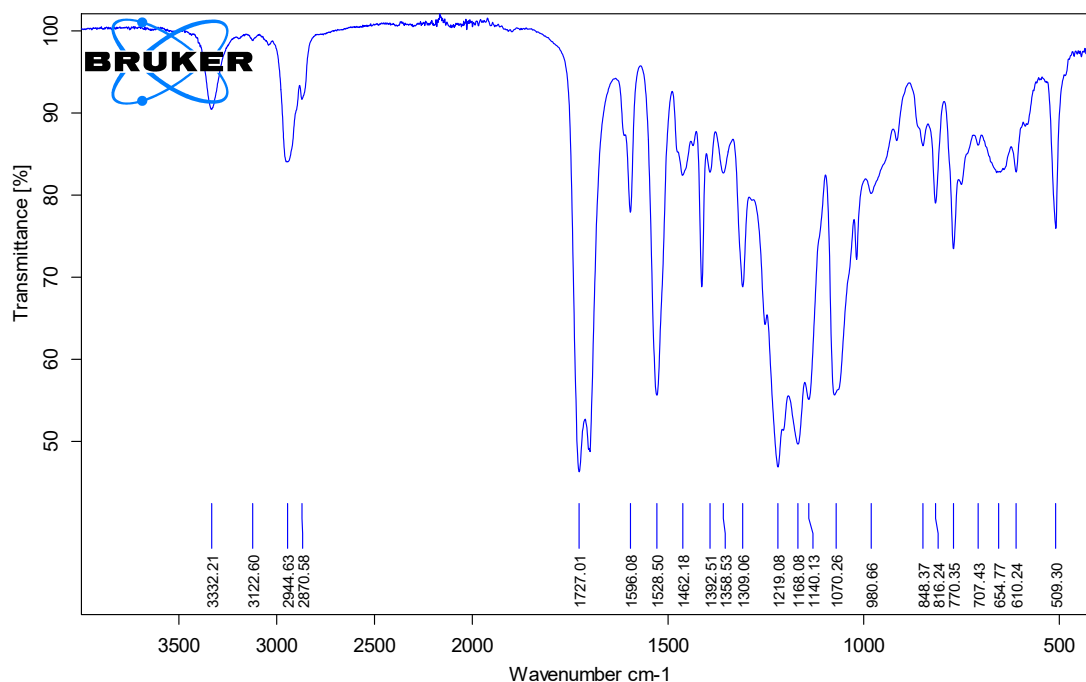
Provino	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>max</sub> picco (°C)	ΔH (J/g)
B1	-43	149	7,5
B2	-43	160	7,4
R4/R3.5	-41	177	12,6
T5	-32	152	4,2
B4	-30	160	10,3

Infine, la maggiore entalpia associata alla fusione della fase cristallina del poliuretano durante la seconda scansione è dovuta alla diversa cinetica di cristallizzazione indotta dalle diverse condizioni di raffreddamento del campione quando viene stampato in 3D (con raffreddamento molto rapido) e quando viene raffreddato in DSC (velocità controllata e costante di 20 °C/min).

Osservando i dati contenuti nella tabella 4, si può notare come la differenza maggiore tra i diversi campioni analizzati sia l'entalpia associata alla fusione della fase cristallina. Questo potrebbe, fra le altre cose, essere indice di un diverso rapporto tra la fase *hard*, cristallina, e la fase *soft*, amorfa, nel poliuretano di cui sono costituiti i provini. A una maggiore entalpia potrebbe dunque corrispondere una maggiore quantità di fase *hard*.

### 3.2.2. Analisi spettroscopica

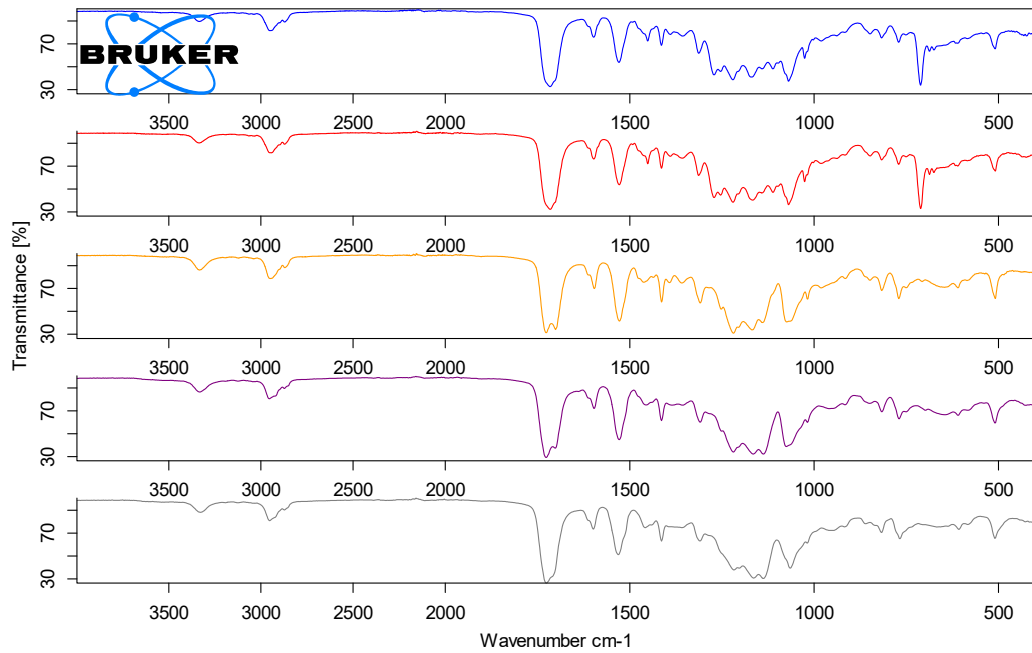
Nello spettro infrarosso del campione R4 (*Figura 3.10*) si possono osservare gli assorbimenti a 2947 e 2870 cm<sup>-1</sup>, corrispondenti allo stretching dei legami C-H alifatici, un assorbimento molto intenso a 1727 cm<sup>-1</sup>, corrispondente allo stretching del doppio legame C=O e gli assorbimenti molto intensi a 1219, 1168 e 1140 cm<sup>-1</sup>, corrispondenti allo stretching dei legami O=C-O-C. In base a questi assorbimenti si suppone che la fase *soft* del TPU usato per produrre il provino R4 sia composta da polioli a base poliesteri.



**Figura 3.10:** Spettro infrarosso del provino R4.

Ulteriori assorbimenti di interesse sono presenti a  $3332\text{ cm}^{-1}$  (stretching dei legami N-H) e a  $1219$ ,  $1168$  e  $1140\text{ cm}^{-1}$  (stretching dei legami C=C aromatici). Osservando le intensità relative dei picchi assegnati all'anello aromatico, si possono attribuire a una struttura di tipo para<sup>41</sup>. È quindi ragionevole supporre che la fase *hard* di questo TPU sia composta da MDI. Il MDI è effettivamente il monomero più utilizzato per la produzione di TPU, è quindi ragionevole includerne la presenza nella struttura del provino analizzato. La presenza di legami di tipo uretanico è deducibile unicamente dall'assorbimento dei legami N-H, poiché gli altri legami di cui è formato sono di tipo estereo e quindi gli assorbimenti relativi a essi sono sovrapposti a quelli dell'estere della fase *soft*.

La composizione chimica degli altri provini appare pressoché identica a quella di R4, come si può osservare nella *Figura 3.11*. I provini B1 e B2 si differenziano dagli altri per la presenza di due assorbimenti di notevole intensità a  $1271\text{ cm}^{-1}$  e a  $711\text{ cm}^{-1}$ . Questi picchi non sono però da attribuire ad una diversa struttura del polimero, ma sono caratteristici della presenza di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), una comune carica utilizzata per dare il colore bianco ai prodotti polimerici<sup>43</sup>.

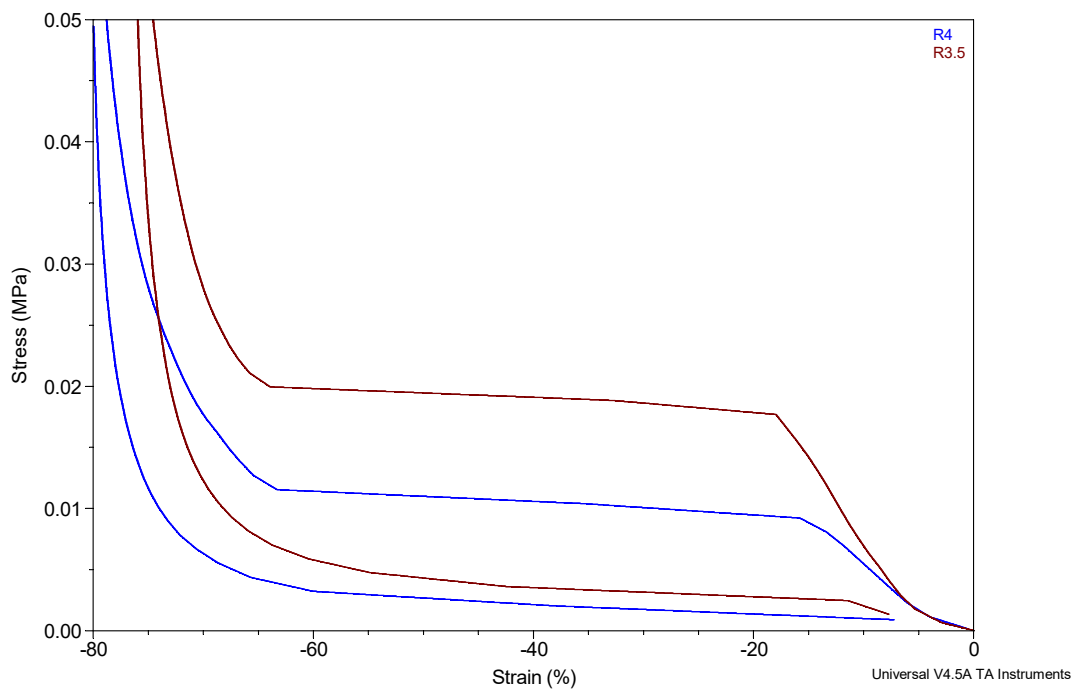


**Figura 3.11:** Spettri IR dall'alto dei campioni B2, B1, R4, B4 e T5.

### 3.2.3. Analisi meccanica

Le prove meccaniche sono state eseguite inizialmente sui provini R3.5 e R4.

Dalle prove di sforzo / deformazione sono stati calcolati i valori di moduli elastico medio di  $82 \pm 8$  kPa per R3.5 e  $47 \pm 4$  kPa per R4. I valori di modulo elastico e di *stress* al 40% di deformazione in compressione sul 1°, 5° e 10° ciclo e sono stati raccolti nella *Tabella 6* insieme a quelli ottenuti dagli altri provini analizzati.

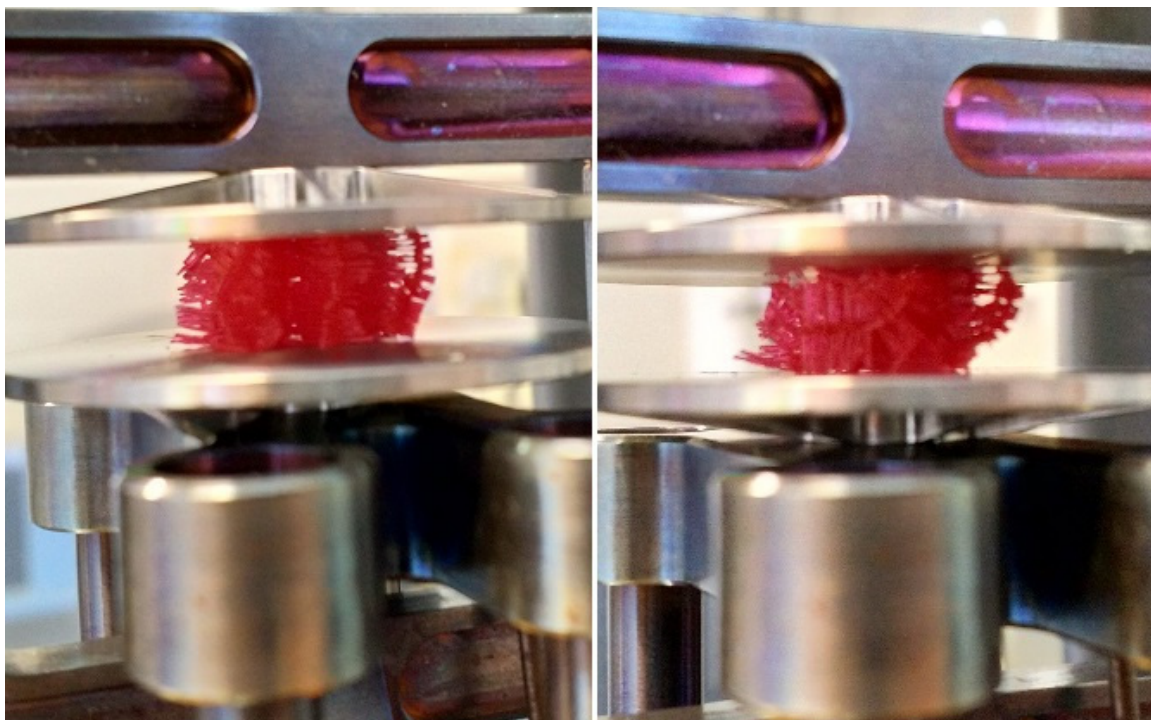


**Figura 3.12:** Curve di compressione ed espansione del primo ciclo dei campioni R3.5 e R4.

I grafici ottenuti da queste prove seguono il medesimo andamento, come si può vedere nella *Figura 3.12*.

I campioni analizzati presentano fenomeni di isteresi, sia durante il singolo ciclo, sia tra un ciclo e l'altro, analogamente a quanto è stato osservato per la schiuma THW80. Come per essa ci si avvicina al raggiungimento di un plateau delle proprietà meccaniche già nei 10 cicli eseguiti.

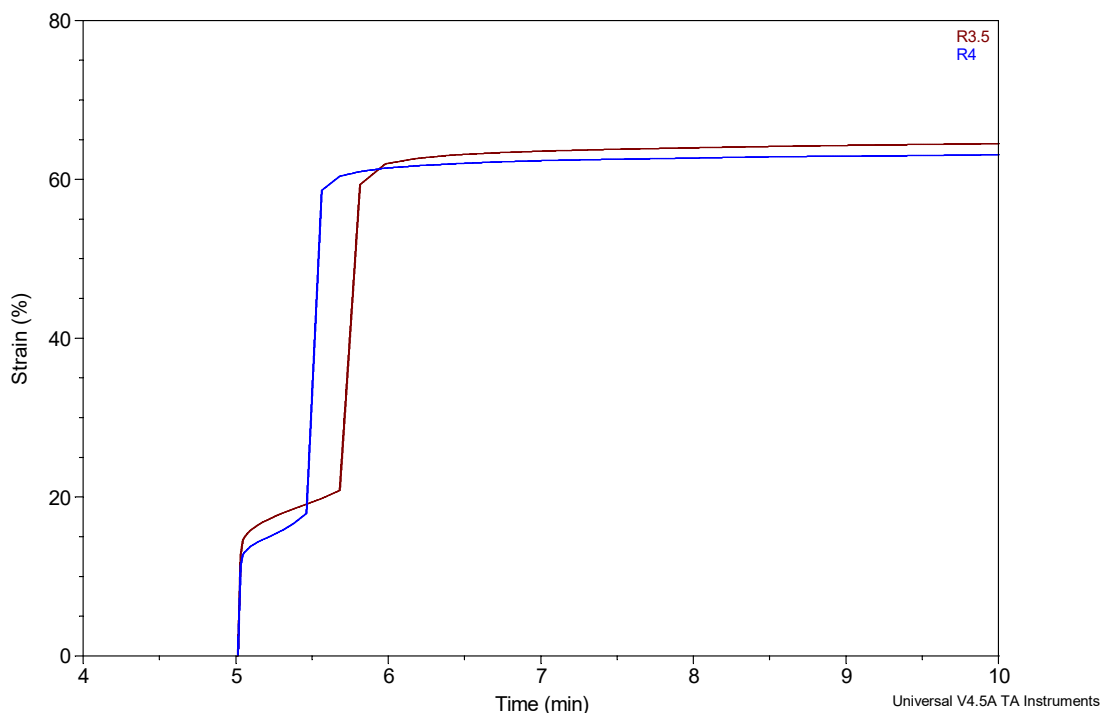
Nella curva di compressione ed espansione si possono notare tre zone, corrispondenti alle tre fasi della deformazione della struttura del provino: deformazione iniziale, collasso dei vuoti e compressione della struttura compatta. A differenza di quanto osservato con la schiuma, però, la regione di collasso dei vuoti durante la compressione mostra una pendenza prossima allo zero, offrendo una resistenza praticamente nulla allo sforzo applicato. Si è inoltre notato come, in seguito ai cicli di compressione ed espansione i campioni si fossero mossi dal centro dei piatti dove erano stati posizionati per eseguire la prova. Per comprendere questi comportamenti sono state eseguite alcune prove di compressione, sia applicando una rampa di forza, sia imponendo una deformazione statica, con la fornace dello strumento aperta in modo da poter osservare visivamente il comportamento del campione durante la deformazione.



**Figura 3.13:** Provino R4 compresso al 20% (a sinistra) e al 40% (a destra). Si può notare come la struttura ceda lateralmente.

Da questi esperimenti si è osservato che, appena viene raggiunto lo sforzo necessario al collasso dei vuoti, l'intera struttura cede quasi istantaneamente di lato fino al collasso totale (*Figura 3.13*). È stato ipotizzato che tale comportamento sia legato a una difettosità della stampa dei reticoli testati, che rende una delle "colonne" su cui viene scaricata la forza imposta esternamente meno resistente delle altre causando il collasso laterale del manufatto.

Nelle prove di *creep* si è osservato il medesimo comportamento per entrambi i campioni. Appena applicato il carico, la deformazione si è rapidamente stabilizzata su valori di poco inferiori al 20%, quindi dopo meno di un minuto la struttura ha ceduto, producendo un ampio gradino sul grafico, portando la deformazione al 64% per R3.5 e al 63% per R4 dopo 5 minuti dall'applicazione del carico, come si può osservare nella *Figura 3.14*. In seguito al ripiegamento laterale della struttura il grafico della prova mantiene un andamento analogo a quello ottenuto analizzando la schiuma THW80, con un incremento del 2% della deformazione per entrambi i campioni durante i 115 minuti rimanenti, con una deformazione finale del 66% per R3.5 e del 65% per R4. Il campione R4 mostra un buon recupero durante i 30 minuti con una deformazione finale di 0,70%, raggiunta dopo 15 minuti dalla rimozione del carico. Per il campione R3.5 si osserva invece una deformazione finale negativa (-0,8%). Questo è dovuto a una deformazione plastica del campione, che rimane piegato al termine della prova.



**Figura 3.14:** Tratto iniziale delle prove di *creep* eseguite su R3.5 e R4.

La formazione del gradino è riconducibile al cedimento laterale della struttura dell'*infill* descritto in precedenza. Il cedimento successivo all'applicazione del carico può essere dovuto al cedimento strutturale dell'architettura più che a fenomeni viscoelastici che avvengono a livello molecolare all'interno del polimero stesso.

Dalle prove a fatica si osserva un comportamento analogo a quello della schiuma THW80 durante l'applicazione del carico, per entrambi i campioni analizzati, con un incremento della deformazione massima da 13,0% a 15,2% per R3.5 e da 67,6% a 68,6% per R4. Nella fase di espansione, al contrario di quanto osservato per la schiuma, entrambi i campioni ritornano alla stessa deformazione finale dopo 30 min sia prima che dopo l'utilizzo simulato (1,1% per R4 e 1,2% per R3.5)

I valori di modulo elastico e *stress* al 40% di deformazione dei campioni analizzati rientrano nel range ottenuto misurando le schiume attualmente in uso, mentre il comportamento osservato in queste prove non corrisponde a quello desiderato per l'impiego di questi campioni come imbottiture. Il cedimento improvviso della struttura non permette, infatti, di garantire il comfort necessario al ciclista durante il periodo in sella, che si ritroverebbe dopo poco tempo seduto sulla struttura completamente collassata e quindi più rigida.

Si sono quindi modificati alcuni parametri per verificare se il comportamento osservato fosse intrinseco dell'*infill* quadrato o dipendesse da altre caratteristiche dei provini esaminati. Sono stati quindi analizzati i provini B2, con le maglie dell'*infill* più strette, B4 e T5, di spessore minore e B1, stampato con apertura dell'ugello maggiore e *air gap* minore.

I valori di modulo elastico e di *stress* al 40% di deformazione in compressione ottenuti dalle analisi sono raccolti, insieme ai dati dei campioni R3.5 e R4 nella *Tabella 6*.

I valori ottenuti rientrano, eccetto che per il campione B1, entro i valori ricavati dai materiali attualmente in uso per la produzione di fondelli. Si è ipotizzato che questa discrepanza possa essere legata alla maggiore densità apparente del provino B1. L'andamento delle prove sforzo / deformazione è analogo a quello osservato in precedenza per i campioni R4 e R3.5, con la zona di collasso dei vuoti caratterizzata da una pendenza prossima allo zero. Inoltre, come per i provini precedenti, i campioni sono stati trovati spostati dal centro dei piatti dell'analizzatore dinamico meccanico in seguito alla prova indicando un possibile cedimento laterale della struttura.



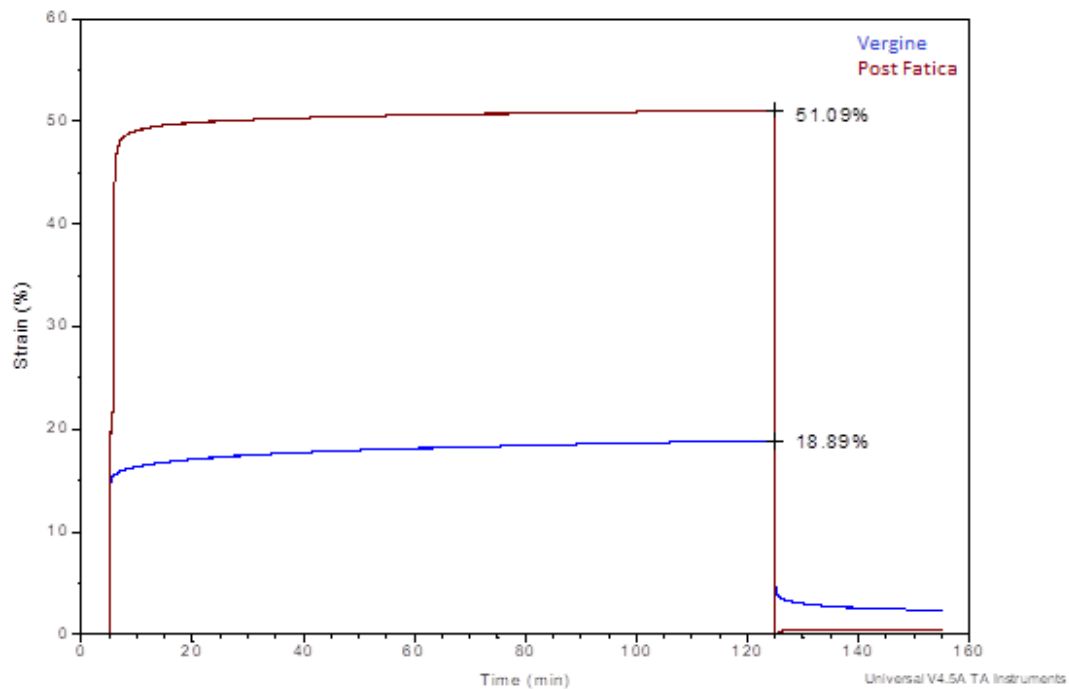
**Tabella 6:** Valori di modulo elastico in compressione e *stress* al 40% di deformazione in compressione per i provini con *infill* quadrato.

Provino	Modulo elastico medio (kPa)	Ciclo	Modulo elastico (kPa)	<i>Stress</i> al 40% di deformazione in compressione (kPa)
R4	47±4	1	82,3	10,6
		5	44,0	4,91
		10	37,7	4,00
R3.5	82±8	1	148	19,1
		5	75,0	8,13
		10	59,4	6,74
B2	85±7	1	141	15,5
		5	78,9	10,2
		10	66,5	9,27
T5	79±6	1	124	16,8
		5	78,5	10,1
		10	62,6	9,78
B4	113±6	1	161	23,0
		5	110	13,1
		10	101	10,8
B1	460±20	1	602	54,7
		5	445	37,6
		10	412	32,4

Nelle prove di *creep* si è osservato un comportamento analogo a quello dei campioni precedenti, eccetto che per il campione B4, che ha raggiunto rapidamente una deformazione del 64% e l'ha mantenuta pressoché costante fino al termine dell'applicazione del carico. Vista l'entità della deformazione si può dedurre che il carico applicato fosse sufficiente a far collassare istantaneamente la struttura. La prova è quindi da considerarsi non significativa, poiché, in seguito al cedimento iniziale non viene testata la texture stampata in 3D, ma il poliuretano oramai compatto. Gli altri campioni analizzati hanno comunque dimostrato una buona resistenza allo sforzo continuato e un ottimo ritorno elastico in seguito al collasso della struttura. Analogamente a quanto osservato per il campione R3.5, nella prova di *creep* del campione T5 si osserva una deformazione dopo 30 minuti dalla rimozione del carico negativa.

Nelle prove a fatica il comportamento dei campioni si è mostrato pressoché costante, eccetto che per il provino B4. Esso ha, infatti, ceduto durante la prova di *creep* successiva all'uso simulato del materiale (*Figura 3.15*), confermando la mancata idoneità

all'utilizzo di tale materiale per la produzione di imbottiture ipotizzata osservando la prova di *creep* precedente.



**Figura 3.15:** Confronto tra il *creep* pre e post fatica di B4.

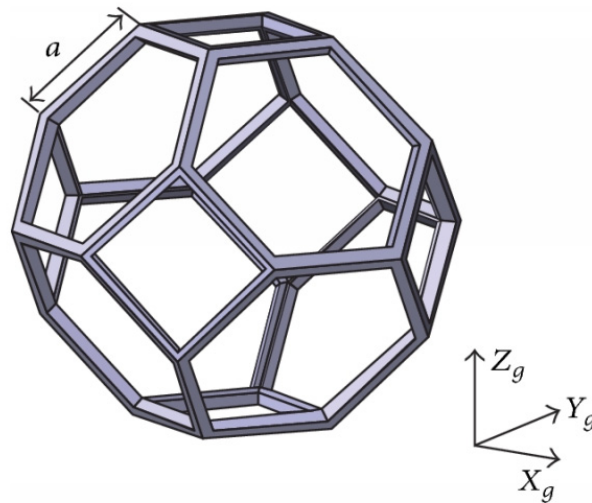
Tali prove mostrano, come atteso, una deformazione massima leggermente maggiore dopo che il materiale è stato sottoposto a compressione ripetuta, mentre nella fase di espansione alcuni campioni mostrano lo stesso recupero prima e dopo l'affaticamento e gli altri hanno un recupero migliore in seguito allo *stress*.

Il comportamento meccanico osservato è analogo a quello osservato analizzando i provini R4 e R3.5. Le strutture stampate 3D con un *infill* quadrato sono state, quindi, ritenute inadatte all'utilizzo come sostituti delle schiume poliuretaniche nell'imbottitura dei fondelli da ciclista, poiché non sarebbe possibile mantenere inalterato il livello di comfort garantito dai materiali attualmente in uso. Si è quindi diretta la ricerca verso altri tipi di *infill*, che possano garantire una deformazione più graduale della struttura se sottoposta a uno sforzo, pur mantenendo le caratteristiche di resistenza a un carico prolungato e potenzialmente oscillante e il ritorno elastico richiesti per l'utilizzo finale.

### 3.3. Analisi preliminare di provini con *infill* a cubi troncati

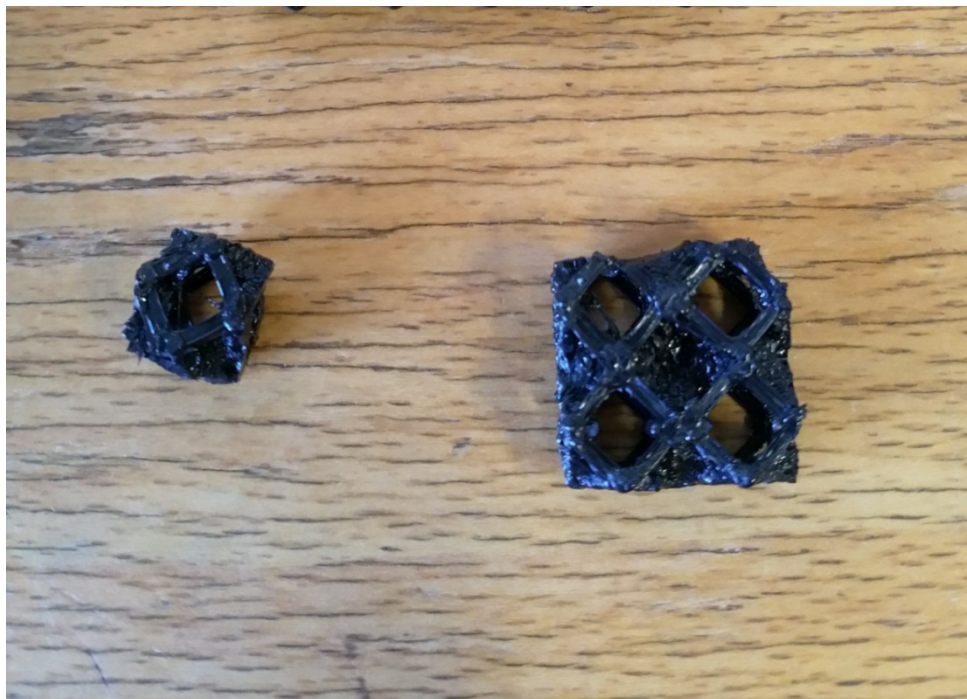
Sono stati, quindi, fatti stampare due provini, denominati NT5 e NT7, utilizzando un *infill* formato da cubi troncati (*Figura 3.17*), ottenuto semplificando la struttura chiamata

“cella di Kelvin” (Figura 3.16). Si tratta di un poliedro formato da 6 quadrati e 8 esagoni di lato uguale, ritenuta la forma migliore per impaccare oggetti uguali nelle tre dimensioni, minimizzando l’area superficiale. Su di essa sono state trovate in letteratura prove eseguite producendo campioni stampati tramite FDM e testati allo scopo di essere utilizzati come imballaggi riutilizzabili. Secondo questi test tale struttura avrebbe ottime proprietà di assorbimento degli urti con un effetto memoria pressoché nullo<sup>7</sup>.



**Figura 3.16:** Struttura del tetracaidecaedro irregolare detto “cella di Kelvin”<sup>44</sup>

Per semplificare la procedura di stampa, i provini sono stati stampati utilizzando un filamento molto rigido (Flexmark 9 prodotto dalla TreeD Filaments, avente durezza Shore A 93).



**Figura 3.17:** Provino stampato NT5.

Le analisi FTIR e DSC sono state eseguite solo una volta poiché i provini sono stati prodotti utilizzando lo stesso filamento.

Come per i campioni precedenti, sono stati calcolati la densità apparente e il diametro medio dei filamenti dopo la stampa, raccolti nella *Tabella 7*.

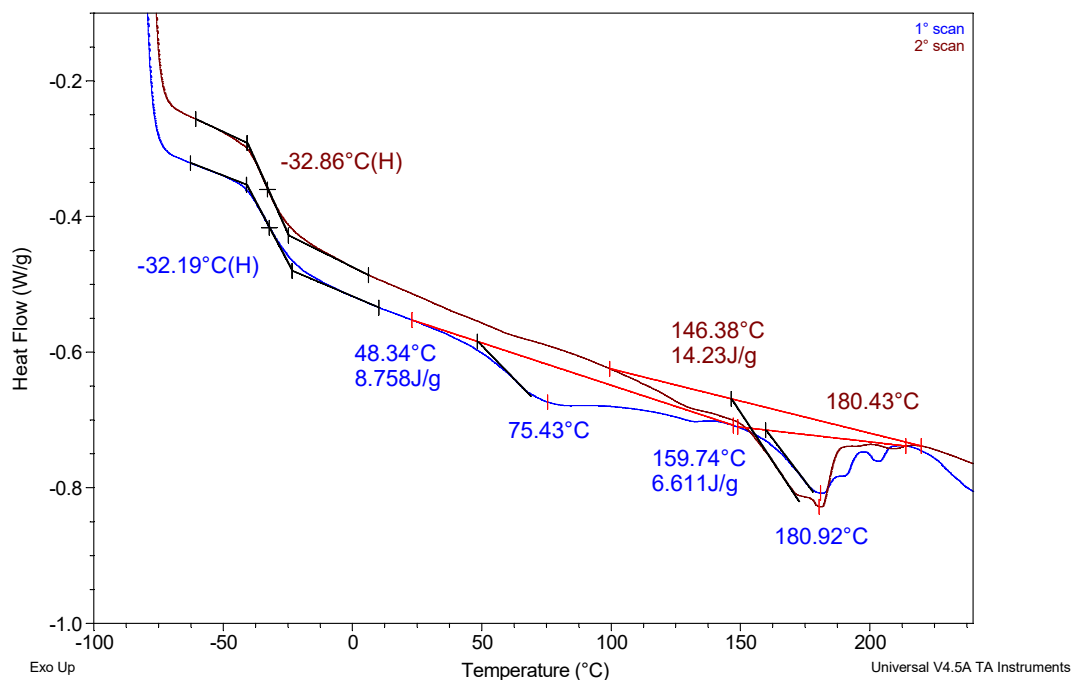
**Tabella 7:** Densità apparente e diametro medio dei filamenti dopo la stampa dei provini NT5 e NT7.

Provino	Densità apparente (kg/m <sup>3</sup> )	Diametro filamento (μm)
NT5	277	360±10
NT7	305	360±10

Rispetto ai campioni precedenti, il diametro del filamento calcolato osservando i campioni NT5 e NT7 risulta più regolare, a causa dell'utilizzo di un filamento più rigido.

### 3.3.1. Analisi calorimetrica

Nel termogramma DSC ottenuto dall'analisi del filamento che costituisce i provini NT5 e NT7 si possono individuare una transizione a gradino, corrispondente alla  $T_g$  del polimero, quasi perfettamente sovrapponibile tra la prima e la seconda scansione, a -33 °C, una transizione endotermica con il picco a 75 °C presente solo nella prima scansione e una seconda transizione endotermica con il picco a 180 °C presente, con entalpia diversa, in entrambe le scansioni (*Figura 3.18*).

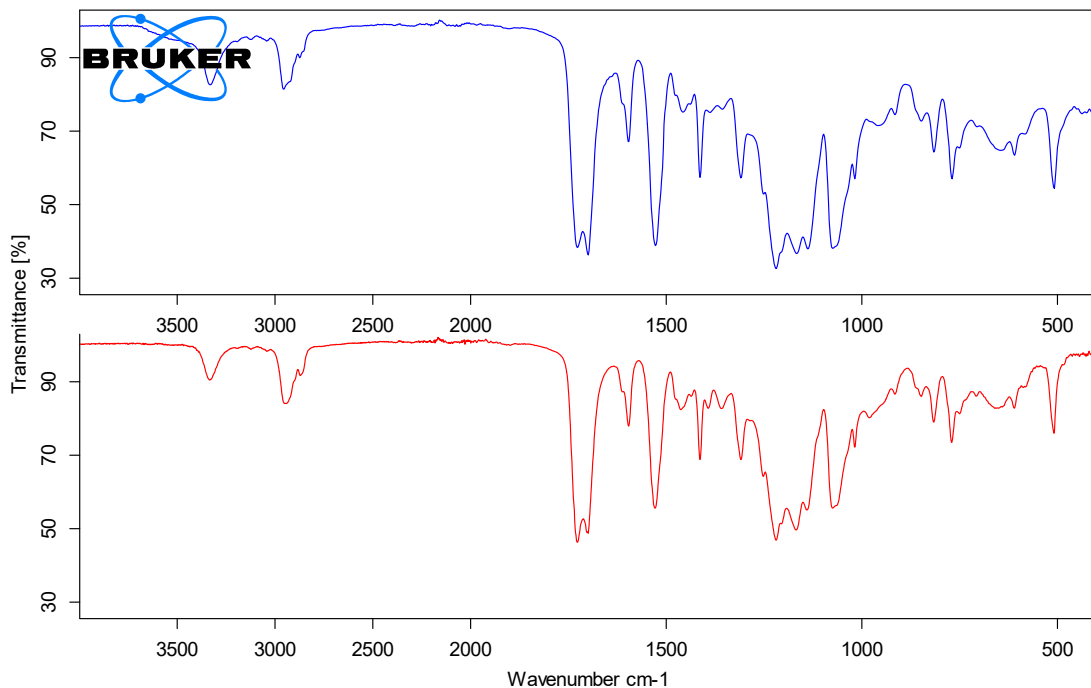


**Figura 3.18:** Termogramma DSC dei provini NT5 e NT7.

La temperatura a cui si trovano le transizioni osservate non differisce significativamente da quella delle transizioni viste analizzando gli altri provini stampati. Come precedentemente discusso nell'analisi del termogramma DSC di R4, è ragionevole ipotizzare che la stampa di tipo FDM influenzi solo marginalmente la fase soft del TPU, mentre causi un parziale stiramento della fase hard a causa del rapido raffreddamento sotto sforzo durante l'estrusione. L'elevata entalpia associata alla fusione della fase hard, che corrisponde a un'elevata frazione di polimero cristallizzabile nella formulazione del poliuretano, è in accordo con l'alta durezza che caratterizza questo filamento.

### 3.3.2. Analisi spettroscopica

Lo spettro infrarosso ottenuto analizzando il materiale che compone i campioni mostra gli stessi assorbimenti osservati analizzando il provino R4, come si può vedere nella *Figura 3.19*.

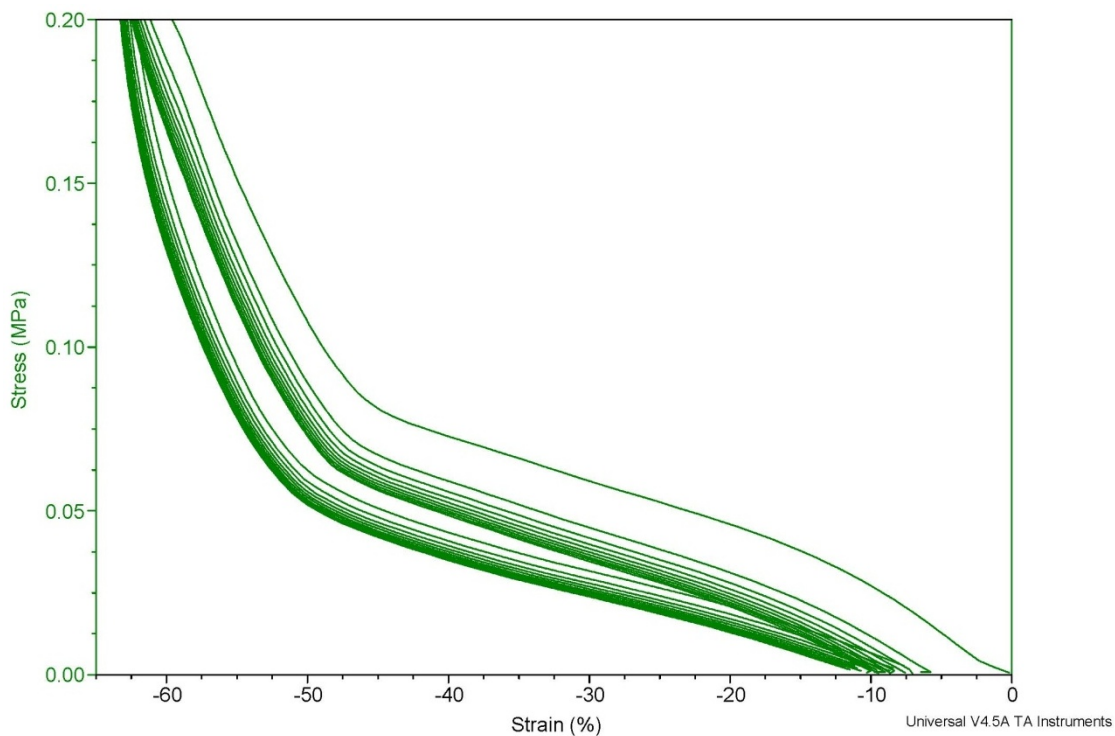


**Figura 3.19:** Spettri FTIR dei provini NT5/NT7 (in alto) e R4/R3.5 (in basso).

È ragionevole dedurre che, come concluso per R4, il filamento utilizzato per stampare NT5 e NT7 sia composto da TPU con fase soft a base di poliesteri alifatici e fase hard a base di MDI.

### 3.3.3. Analisi meccanica

Sono stati inizialmente prelevati due campioni dai due provini cercando di mantenere le dimensioni più simili possibile a quelle dei campioni precedenti. Dal provino NT5 è stato prelevato un campione quadrato, formato da quattro celle affiancate, mentre dal provino NT7 è stata prelevata una singola cella. Quando il campione di NT5 preparato in questo modo è stato sottoposto ai cicli di compressione e espansione è stata ottenuta una deformazione massima del 15% in corrispondenza dell'applicazione di 18 N durante il 10° ciclo. Si è ritenuto opportuno testare una singola cella, in modo tale da aumentare la pressione riducendo l'area di applicazione della forza, per ottenere deformazioni significative.



**Figura 3.20:** Grafico della prova sforzo / deformazione del campione NT5.

Dalla prova di sforzo / deformazione eseguita su questo secondo campione è stato calcolato un modulo elastico medio di  $243 \pm 9$  kPa, simile a quello calcolato per le schiume più rigide. Lo *stress* al 40% di deformazione, elencato per i cicli 1, 5 e 10, insieme ai moduli elastici calcolati sugli stessi nella *Tabella 8*, risulta invece di circa un ordine di grandezza superiore a quello che caratterizza i fondelli analizzati. Questa discrepanza si può notare anche nell'andamento delle curve di sforzo / deformazione (*Figura 3.20*). In esse è infatti possibile distinguere solo due zone, quella iniziale di

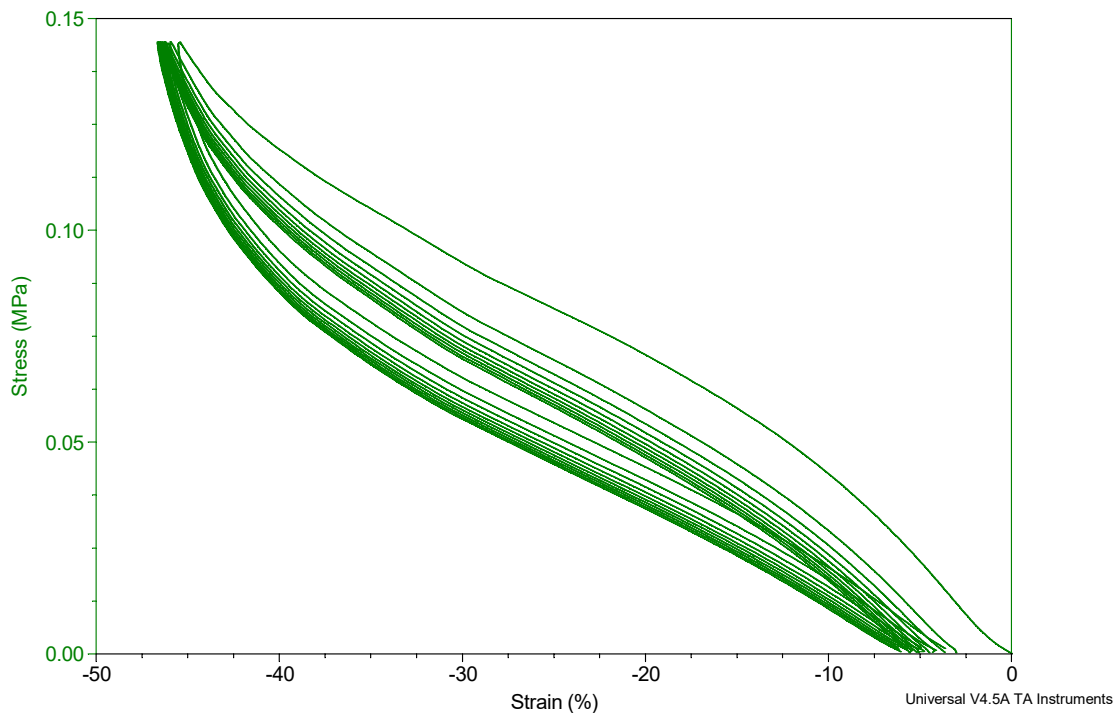
collasso della struttura e la compressione del materiale compatto, piuttosto che le tre osservate nelle stesse analisi eseguite su schiume e provini con *infill* quadrato. Il cambio di pendenza che divide la zona iniziale da quella di collasso dei vuoti nelle prove precedenti, in questa è solamente accennato poiché, a causa della geometria della struttura, questa garantisce un'alta resistenza alla compressione anche a deformazioni intermedie.

**Tabella 8:** Moduli elastici e *stress* al 40% di deformazione in compressione dei provini NT5 e NT7.

Provino	Ciclo	Modulo elastico (kPa)	<i>Stress</i> al 40% di deformazione in compressione (kPa)
NT5	1	324	72,8
	5	235	52,6
	10	221	48,7
NT7	1	507	119
	5	420	105
	10	398	101

Applicando la medesima rampa di forza al campione di NT7, a causa della maggiore superficie si è a malapena raggiunta la deformazione di collasso totale della struttura, infatti, come è possibile osservare nella *Figura 3.21*, la pendenza del grafico accenna a crescere nel momento in cui lo strumento raggiunge il termine della rampa di compressione. Analogamente al caso precedente il cambio di pendenza tra la zona iniziale di compressione e il collasso dei vuoti è minimo. Lo *stress* al 40% di deformazione di questo campione è quindi anch'esso di oltre un ordine di grandezza superiore al range calcolato come riferimento, mentre il modulo elastico, nonostante sia maggiore di quello calcolato per le schiume più rigide, rimane più vicino ai valori di riferimento.

I valori eccessivamente elevati di modulo elastico e *stress* al 40% di deformazione sono probabilmente causati dall'alto valore di durezza del poliuretano utilizzato per la stampa. L'andamento del grafico è, invece, molto interessante poiché una struttura di questo tipo, riprodotta utilizzando un materiale più soffice, potrebbe garantire un cedimento molto graduale fino al collasso completo delle celle, più simile a quanto accade ad oggi con le schiume. Per questo motivo si è deciso di proseguire testandone la resistenza a un carico prolungato e a fatica, nonostante i dati ottenuti da queste analisi siano fuori scala.



**Figura 3.21:** Grafico della prova sforzo / deformazione del campione NT7.

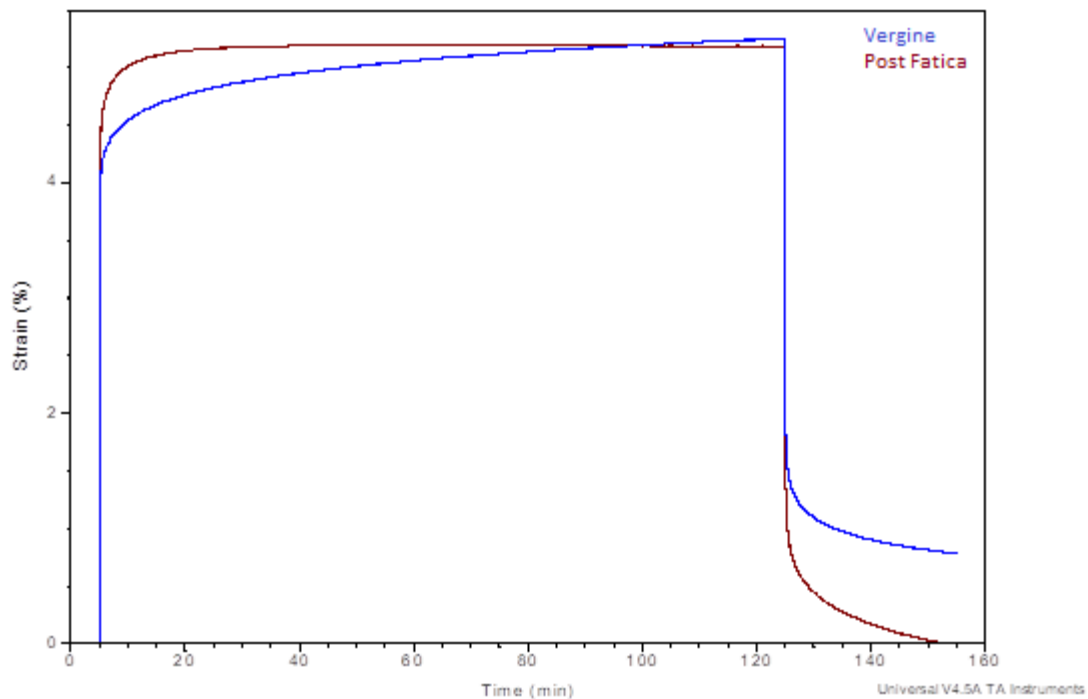
Analogamente a quanto osservato per tutti i campioni analizzati in precedenza, anche questi campioni mostrano fenomeni di isteresi sia tra la fase di compressione e quella di espansione dello stesso ciclo, sia tra un ciclo e il successivo. Inoltre, come i campioni precedenti l'andamento del modulo elastico e dello *stress* al 40% di deformazione suggeriscono il raggiungimento di un plateau delle proprietà meccaniche già dopo 10 cicli.

Nelle prove di *creep* di entrambi i campioni, come precedentemente ipotizzato, si osserva un leggero incremento della deformazione al passare del tempo. Il campione NT5 passa da una deformazione del 44,4% dopo 5 min dall'applicazione del carico a una deformazione finale del 47,0% e il campione NT7 passa dal 43,5% dopo 5 min al 45,9% dopo 120 min, con la stabilizzazione della velocità di deformazione dopo circa 60 min. Al termine dei 30 min di espansione il campione NT5 rimane deformato del 3,6% e il campione NT7 del 3,2%. Per entrambi i campioni non sono sufficienti i 30 minuti della metodica a raggiungere una stabilizzazione del valore di deformazione durante l'espansione. Queste prove mostrano una buona tenuta della deformazione sotto un carico prolungato, mentre evidenziano un maggiore effetto memoria o, alternativamente, un ritorno elastico più lento rispetto a quello riscontrato per i materiali utilizzati attualmente per la produzione di fondelli. Sarà di particolare interesse comprendere se in



seguito all'usura del materiale l'effetto memoria rimane invariato, riducendo sempre di più lo spessore dell'imbottitura o se è legato ai primi utilizzi.

Le prove a fatica hanno mostrato una differenza nel comportamento dei campioni a cubi troncati prima e dopo l'applicazione di deformazioni cicliche che non era stato riscontrato né nella schiuma THW80, né nei provini a *infill* quadrato (Figura 3.22). In seguito alla compressione ciclica, infatti, questi campioni raggiungono più rapidamente una deformazione maggiore a quella iniziale del campione vergine, ma la mantengono molto più stabile nel tempo, terminando quindi con una deformazione massima minore di quella raggiunta prima dei cicli di deformazione a fatica. Dopo i cicli di compressione di fatica del materiale, inoltre, si può osservare un ritorno elastico migliore rispetto a quello della prima prova.



**Figura 3.22:** Confronto tra il *creep* pre e post fatica di NT5.

Il campione NT5 vergine raggiunge una deformazione del 4,6% dopo 5 min, che si stabilizza dopo circa 80 min per raggiungere una deformazione finale del 5,3%. Dopo 30 min dalla rimozione del carico ha una deformazione residua dello 0,8%. Lo stesso campione testato dopo l'applicazione di deformazioni cicliche raggiunge una deformazione del 5,0% dopo 5 min, che si stabilizza dopo circa 25 min per raggiungere una deformazione finale del 5,2%. Dopo 30 min dalla rimozione del carico ritorna alle sue dimensioni originali (deformazione 0,0%).

Il campione NT7 vergine raggiunge una deformazione del 3,9% dopo 5 min, che si stabilizza dopo circa 60 min per raggiungere una deformazione finale del 4.5%. Dopo 30 min dalla rimozione del carico ha una deformazione residua dello 0.6%. Lo stesso campione testato dopo l'applicazione di deformazioni cicliche raggiunge una deformazione del 4.2% dopo 5 min, che si stabilizza dopo circa 30 min per raggiungere una deformazione finale del 4,4%. Dopo 30 min dalla rimozione del carico ritorna alle sue dimensioni originali (deformazione 0,01%).

Nonostante i dati raccolti siano da considerarsi preliminari, a causa della mancata possibilità di eseguire una quantità di prove statisticamente rilevanti, le proprietà meccaniche osservate analizzando i provini NT5 e NT7 sono compatibili con l'utilizzo di questo tipo di strutture come imbottiture, poiché hanno mostrato che la struttura cede in maniera graduale al variare dello sforzo applicato, mantenendo un'eccellente resistenza a sforzi prolungati e un buon ritorno elastico, una volta che il materiale è stato sottoposto ad alcuni cicli di compressione e espansione in modo da sbloccare i movimenti delle catene polimeriche. L'eccessiva rigidità dei campioni è legata all'elevata durezza del filamento poliuretano utilizzato per la stampa. Sarà quindi di particolare interesse provare a replicare tali strutture utilizzando filamenti più flessibili.

## 4. Conclusioni

Il lavoro di ricerca svolto in questo progetto di tesi è stato incentrato sulla caratterizzazione di provini poliuretanic stampati in 3D con tecnica FDM, per un futuro utilizzo come imbottiture per la produzione di modelli di punta di fondelli da ciclismo, e il confronto delle proprietà osservate con quelle dei materiali utilizzati attualmente dall'azienda CyTech s.r.l.

Sono state usate come riferimento 5 differenti tipologie di schiuma (D60, D80, D120, RDH19 e HCS) e 5 fondelli assemblati (FXCY 1135, FXCY 769, FXCY 1212) caratterizzati durante un progetto precedente.

In aggiunta è stata caratterizzata un'altra schiuma (THW80), inviata dall'azienda CyTech s.r.l. per poterla integrare nella produzione, e i risultati ottenuti sono stati inseriti tra quelli dei materiali di riferimento.

In base alle transizioni termiche e agli assorbimenti all'infrarosso si è ipotizzato che la schiuma THW80 sia stata prodotta con un poliuretano termoindurente costituito da una fase *hard* formata dall'isocianato TDI, comunemente usato per la produzione di schiume flessibili, e una fase *soft* formata da polioli alifatici a base polietere.

Tramite analisi dinamico meccanica si sono valutati, in compressione, i moduli elastici, i valori di *stress* necessari per raggiungere il 40% di deformazione e lo scorrimento viscoso (*creep*) della schiuma THW80. Questa schiuma si è rivelata essere più performante delle controparti analizzate in precedenza a livello di risposta elastica e portanza. La schiuma THW80 mostra un ottimo comportamento quando sottoposta a un carico continuato mantenendo efficacemente la deformazione pressoché costante per lungo tempo e tornando rapidamente alle dimensioni iniziali una volta rimosso il carico. Non si hanno dati relativi al *creep* delle prime schiume analizzate, non è quindi possibile effettuare un confronto su tali proprietà.

Una volta ottenuti i dati di riferimento, sono stati caratterizzati 6 provini stampati in 3D, al fine di verificarne l'idoneità per l'utilizzo come imbottitura dei fondelli. Questi primi provini sono stati stampati utilizzando filamenti diversi con *infill* quadrato, ottenuto a partire da strati formati da righe parallele, ruotati di 90°.

In base alle transizioni termiche e agli assorbimenti all'infrarosso si è ipotizzato che i provini stampati siano stati prodotti con un filamento composto di TPU costituito da una fase *hard* formata dall'isocianato MDI, comunemente usato per la produzione di TPU, e

una fase *soft* formata da polioli alifatici a base poliestere. Negli spettri infrarossi dei provini B1 e B2 si sono osservati gli assorbimenti caratteristici del carbonato di calcio, comunemente utilizzato come carica di colore bianco per i prodotti polimerici.

I valori di modulo elastico e *stress* al 40% di deformazione rientrano entro i valori di riferimento, eccetto per il provino B1 che ha mostrato una rigidità troppo elevata, probabilmente a causa della maggiore apertura dell'ugello utilizzata durante la stampa, o della maggiore densità apparente. Confrontando i valori ottenuti tra di loro si può notare come aumentando la densità del reticolo aumentino i moduli elastici dei campioni, mentre per gli *stress* al 40% di deformazione questa relazione non è univoca, infatti il provino B2, stampato con passo tra le righe di 2 mm mostra uno *stress* al 40% di deformazione minore rispetto a quello di R3.5, stampato con passo di 3,5 mm. Questo può essere dovuto a una maggiore difettosità della stampa di B2, o a un minore diametro del filamento che lo costituisce, entrambi questi parametri possono provocare un cedimento più rapido della struttura del campione. Da questo ragionamento viene escluso B1, poiché è stato stampato con un maggiore diametro medio del filamento. Si è, però, osservato in tutti i campioni analizzati, un rapido cedimento della struttura una volta raggiunta una deformazione pari a circa il 20% che pregiudica l'utilizzo di tali strutture come imbottiture, poiché a deformazioni intermedie la resistenza ad un ulteriore carico è nulla. Questo comportamento è stato confermato dalle prove di *creep* eseguite in seguito. Tutti i provini analizzati presentano, in almeno una delle prove di *creep* eseguite su di essi, un ampio gradino che corrisponde al cedimento della struttura. Questo gradino si è osservato sempre entro il primo minuto di applicazione del carico.

Osservando la deformazione del campione si è notato come la struttura ceda lateralmente, anziché in verticale. Da questa osservazione si è dedotto che il rapido collasso dei provini sia dovuto a una difettosità intrinseca del reticolo di stampa, che causa una differente rigidità all'interno dello stesso campione.

Sulla base del comportamento osservato durante le analisi meccaniche, i provini stampati in 3D con *infill* quadrato sono stati ritenuti non idonei all'utilizzo come imbottiture per la produzione di fondelli da ciclismo.

La ricerca si è, quindi, spostata sulla ricerca di geometrie di *infill* che conferiscano le proprietà meccaniche richieste per tale applicazione; perciò sono stati stampati provini con un *infill* composto da cubi troncati. Di questi campioni era nota in partenza l'eccessiva rigidità, poiché, per facilitare la stampa, è stato utilizzato un filamento ad elevata durezza.

In base alle transizioni termiche e agli assorbimenti all'infrarosso si è ipotizzato che, analogamente ai provini precedentemente analizzati, i provini stampati a cubi troncati siano composti da TPU formato da polioli a base poliestere e MDI. Confrontando le entalpie di fusione dei campioni si è dedotto che la maggiore durezza sia dovuta a una maggiore percentuale di fase *hard* nel poliuretano di cui sono composti i provini NT5 e NT7.

I valori di modulo elastico e *stress* al 40% di compressione valutati tramite analisi dinamico meccanica sono, come previsto, fino a un ordine di grandezza maggiori rispetto a quelli di riferimento. L'andamento delle curve di sforzo / deformazione durante i cicli di compressione ed espansione mostra un cedimento della struttura molto graduale al variare dello sforzo applicato, fino al collasso completo della struttura.

Nelle prove di *creep* i provini NT5 e NT7 hanno mostrato un'ottima resistenza a sforzi prolungati, con un cedimento dovuto allo scorrimento viscoso minimo durante i 120 min di applicazione del carico. Si è però evidenziato un ritorno elastico più lento rispetto a quello osservato sia per la schiuma THW80, sia per i provini con *infill* quadrato. Le prove a fatica hanno mostrato un miglioramento sia della resistenza a carichi prolungati, sia del ritorno elastico in seguito all'usura dovuta ai primi utilizzi del materiale.

Sulla base del confronto tra le transizioni termiche osservate nelle analisi calorimetriche, si ipotizza che il processo della *Fused Deposition Modeling* non influenzi significativamente la configurazione della fase amorfa del poliuretano, ma provochi un parziale stiramento della fase *hard*, che a causa del rapido raffreddamento in seguito all'estrusione, rimane congelata in una configurazione non termodinamicamente stabile.

Sulla base del comportamento meccanico, si ipotizza che una struttura poliuretanicata stampata 3D con *infill* a cubi troncati possa essere idonea a sostituire le schiume poliuretaniche come imbottitura per i fondelli da ciclismo.

Sarà necessario proseguire le ricerche studiando a fondo il comportamento di una struttura stampata 3D con *infill* a cubi troncati, sia in termini di dimensioni delle celle, sia in termini di durezza del filamento utilizzato per la stampa. Può essere di interesse, inoltre, proseguire le ricerche in termini di geometrie di stampa alternative che possano garantire prestazioni migliori.

## 5. Procedura Sperimentale

### 5.1. Materiali

Sono stati analizzati i seguenti campioni:

- Schiuma poliuretana THW80 ad alta portanza;
- Provino B2, stampato con un filamento di colore bianco, con *infill* formato da righe parallele distanziate tra loro 2 mm, ruotate di 90° tra uno strato e il successivo. Dimensioni 5x5x2 cm;
- Provino R4, stampato con il filamento Elasto 85 venduto da Lodi Rappresentanze Industriali s.r.l. (Durezza Shore 85), con *infill* formato da righe parallele distanziate tra loro 4 mm, ruotate di 90° tra uno strato e il successivo. Dimensioni 4x4x1 cm;
- Provino R3.5, stampato con il filamento Elasto 85 venduto da Lodi Rappresentanze Industriali s.r.l. (Durezza Shore 85), con *infill* formato da righe parallele distanziate tra loro 3,5 mm, ruotate di 90° tra uno strato e il successivo. Dimensioni 4x8x1 cm;
- Provino B1, stampato con un filamento di colore bianco, con *infill* formato da righe parallele distanziate tra loro 4 mm, ruotate di 90° tra uno strato e il successivo e utilizzando un'apertura dell'ugello maggiore e *air gap* minore rispetto a quelli usati per gli altri provini. Dimensioni 5x5x1 cm;
- Provino T5, stampato con un filamento trasparente, con *infill* formato da righe parallele distanziate tra loro 5 mm, ruotate di 90° tra uno strato e il successivo. Dimensioni 4x4x0,6 cm;
- Provino B4, stampato con un filamento di colore bianco, con *infill* formato da righe parallele distanziate tra loro 4 mm, ruotate di 90° tra uno strato e il successivo. Dimensioni 4x4x0,6 cm;
- Provino NT5, stampato con il filamento Flexmark 9 prodotto dalla TreeD Filaments (Durezza Shore 93A), con *infill* formato da cubi troncati di lato 5 mm. Dimensioni 25x25x5 mm;
- Provino NT7, stampato con il filamento Flexmark 9 prodotto dalla TreeD Filaments (Durezza Shore 93A), con *infill* formato da cubi troncati di lato 7 mm. Dimensioni 28x28x7 mm.

## 5.2. Strumenti e metodi

### Analisi calorimetriche

Le analisi calorimetriche sono state eseguite con un calorimetro a scansione differenziale prodotto dalla TA Instruments modello Q2000, collegato al sistema di raffreddamento RCS90, anch'esso prodotto dalla TA Instruments. I campioni sono stati raffreddati velocemente fino alla temperatura di partenza, quindi riscaldati nel primo ciclo, raffreddati nel secondo e riscaldati nuovamente nel terzo ciclo, tra -80 °C e 260 °C utilizzando una rampa di temperatura di 20 °C/min sia in riscaldamento che in raffreddamento. Sono stati utilizzati circa 5 mg di campione. Il materiale così pesato è stato posto in un pan standard di alluminio, chiuso e quindi caricato nell'apposito alloggiamento dello strumento dove un autocampionatore procede a prelevarlo e a posizionarlo all'interno della fornace.

L'analisi viene effettuata in due scansioni perché le proprietà termiche dei materiali polimerici sono influenzate dalla loro storia termica. Portando i campioni oltre la loro temperatura di fusione e raffreddandoli a una velocità costante si cancella la storia termica e ci si assicura che le analisi durante il secondo riscaldamento siano tutte effettuate a partire dalle medesime condizioni. Il primo riscaldamento può comunque essere utile a verificare l'influenza delle tecniche di formatura sull'organizzazione tridimensionale delle catene polimeriche.

### Analisi infrarosse

Le analisi infrarosse sono state eseguite con lo spettrometro infrarosso in trasformata di Fourier (FT-IR) prodotto dalla Bruker modello Alpha, con il modulo per le analisi in riflettanza totale attenuata (ATR) equipaggiato di cristallo in diamante. Le analisi sono state effettuate scansionando una finestra spettrale da 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Questa tecnica permette di eseguire l'analisi direttamente sui campioni solidi, anche opachi, senza la necessità di prelevarne una porzione, sfruttando l'assorbimento dell'onda evanescente generata quando si ha una riflessione totale di un'onda elettromagnetica.

### Analisi dinamico meccaniche

Per le prove dinamico meccaniche è stato utilizzato l'analizzatore dinamico meccanico prodotto dalla TA Instruments modello Q800 utilizzando la geometria per la deformazione in compressione con i piatti da 40 mm di diametro. Per minimizzare la

massa della parte mobile dell'aggraffaggio si sarebbero dovuti utilizzare i piatti, in dotazione, da 15 mm di diametro, ma a causa dello spostamento dei campioni stampati durante le analisi è stato impossibile il loro utilizzo.

Tutte le analisi sono state eseguite ad una temperatura di 37 °C per simulare la temperatura corporea ipotizzata durante l'utilizzo e utilizzando una forza di precarico di 0,01 N. Tutte le prove sono state precedute da 5 min di isoterma alla temperatura di 37 °C in condizioni di scarico per assicurarsi che tutto il campione raggiungesse la temperatura desiderata.

Per le prove di sforzo / deformazione i campioni sono stati sottoposti a 10 cicli di compressione e successiva espansione applicando una rampa di forza da 18 N/min tra 0,01 N e 17,8 N (rispettivamente il precarico e un valore di poco inferiore al limite strumentale).

Per le analisi di *creep* lo sforzo da applicare è stato ottenuto mediando gli *stress* al 40% di deformazione misurati sul primo e sul decimo ciclo della prova di sforzo / deformazione durante la compressione del campione. Tale *stress* viene applicato istantaneamente e mantenuto costante per 120 min monitorando la deformazione del campione. L'espansione dei campioni è stata monitorata per 30 minuti dal rilascio del carico.

Per le prove a fatica è stata inizialmente eseguita una prova di *creep* applicando un carico di 10 kPa per 120 minuti e monitorando l'espansione dei campioni per 30 minuti. I campioni sono stati quindi sottoposti a 50 cicli di compressione e espansione tra il precarico di 0,01 N e 17,8 N con una rampa di 213,48 N/min (tale velocità è stata ottenuta imponendo una durata di 10 secondi per un ciclo completo di compressione/espansione). È infine stata ripetuta la prova di *creep* nelle stesse condizioni di quella precedente per osservare eventuali variazioni nel comportamento del materiale. Tra una prova e la successiva i campioni sono stati lasciati in completo scarico, quindi con il piatto superiore dell'aggraffaggio sollevato, dentro la fornace chiusa con controllo della temperatura spento, in modo tale da lasciare il tempo al campione di espandersi e tornare allo stato originale.



### 5.3. Preparazione dei campioni

#### Analisi calorimetriche

La schiuma poliuretanicca e i campioni stampati sono stati sezionati in piccoli frammenti utilizzando un cutter e pesati utilizzando una bilancia analitica per ottenere una massa compresa indicativamente tra 4 e 5 mg da inserire all'interno del pan di alluminio utilizzato come porta campione.

#### Analisi infrarosse

Per le schiume le analisi FTIR-ATR non necessitano di campionamento, è sufficiente porre una porzione di spessore non eccessivo sopra al rilevatore dello strumento.

Per i provini stampati è preferibile utilizzare una porzione di materiale continua in modo tale da assicurarsi il massimo contatto con il rilevatore con maggiore facilità. Per questo scopo sono state utilizzate porzioni scartate dal campionamento per le altre analisi come il bordo e il fondo dei provini, necessari alla stampa, ma indesiderati nelle prove meccaniche.

#### Analisi dinamico meccaniche

La schiuma poliuretanicca è stata campionata utilizzando uno strumento da taglio a sezione cilindrica di diametro interno pari a 12,77 mm fornito da TA Instruments tra gli accessori dello strumento. Si sono quindi ottenuti campioni cilindrici di diametro pari a 12,77 mm e altezza pari a 8 mm.

I provini stampati in 3D sono stati campionati utilizzando all'occorrenza un cutter o un paio di forbici per ottenere campioni di forma regolare seguendo la geometria dell'*infill*. Siccome il provino B2 eccede il limite strumentale per lo spessore è stato necessario ridurre l'altezza a circa 10 mm. Sono stati ottenuti campioni a forma di prisma retto a base quadrata, con rapporto altezza/base vicino a 1. La forma dei campioni si avvicina quindi ad un cubo.

## 6. Bibliografia

1. Bayer, O., Siefken, W., Rinke, H., Orthner, L. & Schild, H. A process for the production of polyurethanes and polyureas. 1–5 (1937).
2. Sonnenschein, M. F. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends* (John Wiley & Sons, Inc., 2015). doi:10.1002/9781118901274
3. Ionescu, M. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. . *Polymer International* **56**, (Rapra Technology, 2007).
4. Wellons, S. L., Carey, M. A. & Elder, D. K. Determination of Hydroxyl Content of Polyurethane Polyols and Other Alcohols. *Anal. Chem.* **52**, 1374–1376 (1980).
5. Pegoretti, A., Fambri, L., Penati, A. & Kolarik, J. Hydrolytic resistance of model poly(ether urethane ureas) and poly(ester urethane ureas). *J. Appl. Polym. Sci.* **70**, 577–586 (1998).
6. Kwiatkowski, K. & Nachman, M. The abrasive wear resistance of the segmented linear polyurethane elastomers based on a variety of polyols as soft segments. *Polymers (Basel)*. **9**, (2017).
7. Ge, C., Priyadarshini, L., Cormier, D., Pan, L. & Tuber, J. A preliminary study of cushion properties of a 3D printed thermoplastic polyurethane Kelvin foam. *Packag. Technol. Sci.* **31**, 361–368 (2018).
8. Sonnenschein, M. F., Guillaudeu, S. J., Landes, B. G. & Wendt, B. L. Comparison of adipate and succinate polyesters in thermoplastic polyurethanes. *Polymer (Guildf)*. **51**, 3685–3692 (2010).
9. Carraher, C. E. J. *Polymer Chemistry*. (Marcel Dekker, Inc., 2003). doi:10.1039/c3py21109f
10. Yang, W. J., Hong, M. H. & Choi, K. Y. Mathematical modeling and analysis of an interfacial polycarbonate polymerization in a continuous multizone tubular reactor. *Polym. Eng. Sci.* **58**, 438–446 (2018).
11. Moretto, H.-H., Schulze, M. & Wagner, G. Silicones. in *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry* **32**, 675–712 (Wiley-VCH, 2012).
12. Liu, X., Xia, Y., Liu, L., Zhang, D. & Hou, Z. Synthesis of a novel biomedical poly(ester urethane) based on aliphatic uniform-size diisocyanate and the blood compatibility of PEG-grafted surfaces. *J. Biomater. Appl.* **32**, 1329–1342 (2018).

13. van den Berg, H. *et al.* Phosgene free route to Methyl Diphenyl Diisocyanate (MDI): A technical and economical evaluation. *Chem. Eng. J.* **207–208**, 254–257 (2012).
14. Schafer, H., Jokisch, C., Binder, H., Kroner, M. & Bayer, A. Method for Producing Colorless Isocyanurates of Diisocyanates. 1–17 (2013). doi:10.1145/634067.634234.
15. Sonnenschein, M. F., Rondan, N., Wendt, B. L. & Cox, J. M. Synthesis of transparent thermoplastic polyurethane elastomers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **42**, 271–278 (2004).
16. Ionita, D., Gaina, C., Cristea, M. & Banabic, D. Tailoring the hard domain cohesiveness in polyurethanes by interplay between the functionality and the content of chain extender. *RSC Adv.* **5**, 76852–76861 (2015).
17. Spino, C., Joly, M. A., Godbout, C. & Arbour, M. Ti-catalyzed reactions of hindered isocyanates with alcohols. *J. Org. Chem.* **70**, 6118–6121 (2005).
18. Tarasov, D. N., Tiger, R. P., Entelis, S. G., Dudnik, M. E. & Tondeur, J. J. Molecular organization of reactants in the kinetics and catalysis of liquid phase reactions: IX. The catalytic assistance of an alcohol as a component of the medium in the aminolysis of esters. *Kinet. Catal.* **41**, 349–354 (2000).
19. Cooper, S. L. & Tobolsky, A. V. Properties of linear elastomeric polyurethanes Stuart L. Cooper, Arthur V. Tobolsky. *J. Appl. Polym. Sci.* **10**, 1837–1844 (1966).
20. Chu, B. *et al.* Microphase Separation Kinetics in Segmented Polyurethanes: Effects of Soft Segment Length and Structure. *Macromolecules* **25**, 5724–5729 (1992).
21. Zhang, X. D., Macosko, C. W., Davis, H. T., Nikolov, A. D. & Wasan, D. T. Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam. *J. Colloid Interface Sci.* **215**, 270–279 (1999).
22. Petrović, Z. S. & Ferguson, J. Polyurethane Elastomers. *Prog. Polym. Sci.* **16**, 695–836 (1991).
23. Smith, T. L. Elastomers: Strength and Extensibility in simple Tension. in *Encyclopedia of Material Science and Engineering* 1341–1343 (Pergamon Press, 1986).
24. Sonnenschein, M. F., Ginzburg, V. V., Schiller, K. S. & Wendt, B. L. Design, polymerization, and properties of high performance thermoplastic polyurethane elastomers from seed-oil derived soft segments. *Polym. (United Kingdom)* **54**,

- 1350–1360 (2013).
25. Kim, H. D., Huh, J. H., Kim, E. Y. & Park, C. C. Comparison of properties of thermoplastic polyurethane elastomers with two different soft segments. *J. Appl. Polym. Sci.* **69**, 1349–1355 (1998).
  26. Hull, C. W. Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. 1–16 (1986). doi:10.1145/634067.634234.
  27. Crump, S. S. Apparatus and method for creating three-dimensional objects. *United States Patent* 1–15 (1992). doi:10.1016/j.chembiol.2017.08.005
  28. Redwood, B., Schöffner, F. & Garret, B. The 3D Printing Handbook. *3D Hubs* 304 (2017).
  29. Hohimer, C., Christ, J., Aliheidari, N., Mo, C. & Ameli, A. 3D printed thermoplastic polyurethane with isotropic material properties. *Behav. Mech. Multifunct. Mater. Compos.* **10165**, 1016511 (2017).
  30. Pati, F., Jang, J., Lee, J. W. & Cho, D. Extrusion Bioprinting. in *Essentials of 3D Biofabrication and Translation* 123–152 (Elsevier Inc., 2015). doi:10.1016/B978-0-12-800972-7/00007-4
  31. Turner, B. N., Strong, R. & Gold, S. A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid Prototyp. J.* **20**, 192–204 (2014).
  32. Lederle, F., Meyer, F., Brunotte, G.-P., Kaldun, C. & Hübner, E. G. Improved mechanical properties of 3D-printed parts by fused deposition modeling processed under the exclusion of oxygen. *Prog. Addit. Manuf.* **1**, 3–7 (2016).
  33. Kumar, S. & Czekanski, A. Development of filaments using selective laser sintering waste powder. *J. Clean. Prod.* **165**, 1188–1196 (2017).
  34. Bogers, M., Hadar, R. & Bilberg, A. Technological Forecasting & Social Change Additive manufacturing for consumer-centric business models: Implications for supply chains in consumer goods manufacturing. *Technol. Forecast. Soc. Chang.* **102**, 225–239 (2016).
  35. Dizon, J. R. C., Espera, A. H., Chen, Q. & Advincula, R. C. Mechanical characterization of 3D-printed polymers. *Addit. Manuf.* **20**, 44–67 (2018).
  36. Kim, G. B. *et al.* Three-dimensional printing: Basic principles and applications in medicine and radiology. *Korean J. Radiol.* **17**, 182–197 (2016).
  37. Upadhyay, M., Sivarupan, T. & El Mansori, M. 3D printing for rapid sand casting—A review. *J. Manuf. Process.* **29**, 211–220 (2017).

38. Moylan, S., Whittenton, E., Lane, B. & Slotwinski, J. Infrared thermography for laser-based powder bed fusion additive manufacturing processes. *AIP Conf. Proc.* **1581** **33**, 1191–1196 (2014).
39. Wunderlich, B. & Wunderlich, B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. (2005).
40. Carlsson, L. A. Test Methods, Nondestructive Evaluation, and Smart Materials. in *Comprehensive Composite Materials* (eds. Kelly, A. & Zweben, C.) 621 (Pergamon, 2000).
41. Coates, J., Ed, R. A. M. & Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra , A Practical Approach. in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (ed. R.A. Meyers) 10815–10837 (John Wiley & Sons Ltd., 2000).
42. Bradley, L. Characterization of Polyurethane Foams by Mid-Infrared Fiber / FT-IR Spectrometry \*. *Soc. Appl. Spectrosc.* **47**, 173–179 (1993).
43. Analysis of Rubbers by FTIR -Method to Remove Calcium Carbonate in Rubbers-. 2 (2001).
44. Maîtrejean, G., Terriault, P., Devís Capilla, D. & Brailovski, V. Unit Cell Analysis of the Superelastic Behavior of Open-Cell Tetraikaidecahedral Shape Memory Alloy Foam under Quasi-Static Loading. *Smart Mater. Res.* **2014**, 1–11 (2014).