

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Studio di nanocompositi di TPU/grafene per *additive manufacturing*

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Martina Ferri

RELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Tiziana Benelli

CORRELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Laura Mazzocchetti

Dott. Niccolò Giani

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE	1
1.1 Additive Manufacturing.....	1
1.1.1 Tecnologie di Additive Manufacturing per materiali polimerici	5
1.1.2 Materiali polimerici per 3D printing.....	7
1.2 Fused Deposition Modeling.....	8
1.2.1 Il processo FDM.....	9
1.2.2 Vantaggi e svantaggi della tecnologia FDM.....	10
1.2.3 Parametri di stampa.....	12
1.3 Materiali polimerici per Fused Deposition Modeling	20
1.3.1 Termoplastici rigidi.....	21
1.3.2 Termoplastici flessibili	24
1.4 Materiali compositi per la stampa 3D	29
1.4.1 Caratteristiche dei materiali compositi	31
1.4.2 Nanocompositi polimerici	38
1.4.3 Grafene.....	39
1.4.4 Tecniche di preparazione dei nanocompositi polimerici a base grafene	43
2. OBIETTIVI DELLA TESI.....	45
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	46
3.1 Caratterizzazione preliminare della matrice termoplastica	46
3.2 Caratterizzazione preliminare del nanorinforzo	47
3.3 Studio del processo di produzione	49
3.4 Effetto della quantità di nanorinforzo sulle proprietà finali degli stampati ...	54
3.4.1 Caratterizzazione termica dei nanocompositi	55
3.4.2 Caratterizzazioni meccaniche	56
3.4.3 Caratterizzazioni microscopiche	66

4. CONCLUSIONI	70
5. PARTE SPERIMENTALE.....	71
5.1 Preparazione nanocompositi TPU-grafene	71
5.2 3D printing.....	72
5.3 Caratterizzazioni.....	73
6. BIBLIOGRAFIA	79

1. INTRODUZIONE

1.1 *Additive Manufacturing*

La parola “manifattura” deriva dal latino *manu facere*, ovvero “fare con la mano”, e può essere considerata l’arte della lavorazione dei materiali. Oggi, tuttavia, la manifattura è principalmente affidata all’industria meccanizzata, che si serve di macchinari, tecnologie e manodopera al fine di convertire le materie prime in prodotti finiti, aventi forma, struttura e proprietà specifiche per soddisfare le esigenze dei consumatori.

Nel contesto attuale esistono numerose tecniche per la produzione di manufatti, che possono essere individuate in tre principali categorie. La prima è la *Formative Manufacturing*, che utilizza processi che sfruttano il calore e la pressione per formare l’oggetto desiderato. In particolare, nella tecnica di *injection molding o die casting* il materiale viene prima fuso, poi estruso ed inserito all’interno di uno stampo sotto pressione; nel processo di *casting* il materiale viene invece fuso e subito versato nello stampo; infine, se per ottenere la forma desiderata il materiale viene pressato o tirato, si parla di *stamping, vacuum forming o forging* [1]. Uno dei fattori che pesa maggiormente sul costo e sui tempi dello sviluppo del prodotto è la progettazione e la fabbricazione degli stampi, il che rende redditizia tale categoria solo per volumi di produzione elevati.

La seconda categoria è la *Subtractive Manufacturing*, in cui il manufatto finale viene ottenuto andando a rimuovere pezzi da un blocco unico di materiale. In questa categoria rientrano la fresatura (CNC 5 *Milling*) e le operazioni a macchina come la perforazione (*drilling*) e il taglio (*cutting*). Risulta un processo costoso, a causa delle grandi quantità di materiale rimosse per ottenere la geometria finale, ma permette di ottenere manufatti con elevata precisione.

La terza ed ultima categoria è l’*Additive Manufacturing*, che viene definita dalla ASTM International come “un processo di unione di materiali per ottenere oggetti da modelli 3D, generalmente attraverso deposizione di strati successivi, al contrario della *Subtractive Manufacturing*” (norma ASTM F2792-10). È proprio l’*Additive Manufacturing*, definita anche *Rapid Prototyping o Rapid Manufacturing*, il metodo che sfrutta il *3D Printing*.

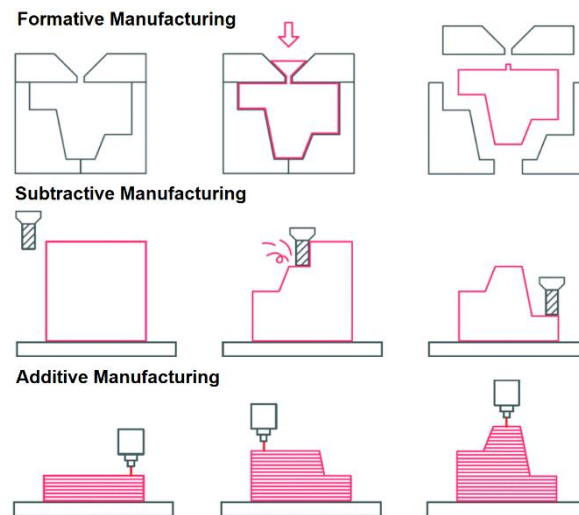


Figura 1.1 Le tre categorie di produzione di manufatti

Nel 1981 Hideo Kodama creò un prodotto concentrando un fascio di luce ultravioletta in punti localizzati per indurire monomeri precursori fotosensibili ed ottenere un oggetto tridimensionale. Questo processo rappresentò il trampolino di lancio per la Stereolitografia (SLA), la più antica tecnica di AM, che fu brevettata successivamente da Charles Hull nel 1986. Due anni dopo, Carl Deckard brevettò la sinterizzazione applicata a tecnologie di *Additive Manufacturing*, dando vita alla *Selective Laser Sintering* (SLS). Contemporaneamente, Scott Crump, co-fondatore della Stratasys Inc., depositò un brevetto per un altro processo appartenente alla categoria di *additive manufacturing*, ovvero la modellazione a deposizione fusa, o in inglese *Fused Deposition Modeling* (FDM). Quindi negli anni Ottanta è nata la stampa 3D e, in meno di dieci anni, sono state brevettate le tre principali tecnologie di 3D Printing.

Inizialmente, *l'Additive Manufacturing* veniva utilizzata esclusivamente per la creazione di prototipi, ad esempio per la progettazione di edifici, in cui veniva stampato il modello 3D per poi presentarlo ai clienti. Negli ultimi anni, il suo utilizzo si è espanso notevolmente, fino ad arrivare alla vera e propria formazione di prodotti industriali finiti. A seguito della rapida crescita e dello sviluppo di diverse tecnologie di 3D printing, nel 2012 il gruppo dell'American Society for Testing and Materials (ASTM) "ASTM F42-Additive Manufacturing" ha formulato una serie di standard che classificano la vasta gamma di processi AM in sette categorie, mostrate nella *Tabella 1.1*.

Tabella 1.1 Classificazione delle tecnologie di additive manufacturing (ASTM 2012)

Categoria di processo	Tecnologie	Materiali
Binder Jetting	<ul style="list-style-type: none"> · 3D Printing · Ink-Jetting · M-print · S-Print 	Metalli Polimeri Ceramiche
Directed Energy Deposition (DED)	<ul style="list-style-type: none"> · Direct Metal Deposition · Laser Deposition · Laser Consolidation · Electron Beam Direct Melting 	Metalli: polvere e fili
Material extrusion	<ul style="list-style-type: none"> · Fused Deposition Modeling 	Polimeri
Material Jetting	<ul style="list-style-type: none"> · Polyject · Ink-jetting · Thermojet 	Fotopolimeri
Powder Bed Fusion	<ul style="list-style-type: none"> · Selective Laser Sintering · Selective Laser Melting · Electron Beam Melting 	Metalli Polimeri Ceramiche
Sheet Lamination	<ul style="list-style-type: none"> · Ultrasonic Consolidation · Laminated object Manufacture 	Ibridi Metalli Ceramiche
Vat Photopolimerization	<ul style="list-style-type: none"> · Stereolithography · Digital Light Processing 	Fotopolimeri Ceramiche

Sebbene ogni categoria comprenda diversi processi distinti, il principio di produzione attraverso la deposizione a strati a partire dal modello virtuale 3D risulta condiviso da tutti. Vi sono cinque step fondamentali che portano dal modello digitale al prodotto finale (Figura 1.2).



Figura 1.2 Processo generalizzato di Additive Manufacturing

Il primo passaggio consiste nel produrre il file che contiene il modello digitale in 3D dell'oggetto da stampare, normalmente in formato CAD (*Computer Aided Drafting*). I programmi impiegati non consentono solamente di ottenere il disegno tridimensionale del manufatto, ma permettono di eseguire simulazioni in base a diversi parametri, come per esempio forza, temperatura e resistenza, consentendo una progettazione più veloce, efficace ed economica. Successivamente, il file CAD viene convertito in formato STL (*Standard Triangulation Language*), il cui linguaggio sfrutta la composizione di triangoli per descrivere la superficie di un oggetto complesso. Il file STL viene così importato in un *Slicer software*, ad esempio Simply3D, che suddivide l'oggetto 3D in più strati 2D e converte il formato STL in G-code, il linguaggio di programmazione utilizzato dalla stampante 3D. Oltre a questo, il programma di *slicing* contiene la configurazione della stampante, permettendo quindi l'orientazione e il posizionamento dell'oggetto sulla piattaforma di stampa e la gestione di tutti i parametri di stampa, come la temperatura, l'altezza di ogni *layer*, la geometria e il grado dell'*infill*, la velocità di stampa, la presenza e posizione dei supporti e così via. Il terzo step consiste nel vero e proprio stampaggio dell'oggetto desiderato che, una volta ottenuto, viene rimosso dal piano di stampa (quarto step). La rimozione del manufatto risulta semplice per alcune tecniche di AM, mentre per altre è un passaggio più complesso, in cui lo stampato deve essere estratto quando ancora attaccato alla piastra in ambienti sicuri e controllati. In alcuni casi, l'oggetto stampato può essere direttamente utilizzato, in altri è necessario un quinto step di post-lavorazione, che varia in funzione del tipo di stampa: ad esempio, la tecnologia SLA spesso richiede una post-lavorazione tramite raggi UV per completare la reticolazione dell'oggetto; oppure, nel caso della FDM se è presente un supporto, questo viene rimosso.

Recentemente, una delle sfide più importanti per le aziende è stata ridurre le tempistiche di design, sviluppo e produzione dei manufatti, al fine di raggiungere più velocemente il mercato ed affrontare così la competizione continuamente in crescita [2]. La tecnologia di stampa 3D ha rappresentato una valida strada per soddisfare questa richiesta, grazie alla rapidità con cui è possibile produrre manufatti, passando da un modello computerizzato 3D al prodotto finale in pochi passaggi. Non è solo quest'ultimo il motivo della superiorità e dell'innovazione che l'*Additive Manufacturing* ha portato rispetto alle altre due tecniche di produzione tradizionali; le tecnologie di AM presentano infatti numerosi vantaggi. Il primo fra tutti, che deriva direttamente dal

metodo di costruzione strato per strato, è la possibilità di realizzare manufatti aventi strutture complesse e geometrie interne particolari. Le tecniche di produzione tradizionali necessitano di molteplici passaggi di assemblaggio per ottenere strutture articolate, dando vita ad oggetti in cui il cedimento strutturale è spesso situato proprio nei punti di giunzione [2]. Questa limitazione viene eliminata dalla tecnica di AM grazie alla sua capacità di costruire le strutture complesse in un singolo processo. La stampa 3D mostra un ulteriore importante beneficio quando si parla di *waste*: la formazione del manufatto avviene addizionando il materiale solo dove necessario, riducendo al minimo la produzione di scarti, in netto contrasto con la *Subtractive Manufacturing* in cui elevate quantità di materiale vengono rimosse. Inoltre, il materiale non consumato può essere facilmente recuperato e riciclato. Infine, notevole utilità è rappresentata dalla presenza di file STL che, con l'aiuto di Internet, permette di stampare gli oggetti desiderati in qualsiasi parte del mondo in cui si trovi una stampante 3D in grado di soddisfare i parametri di progettazione [3].

Alla luce di questi aspetti, l'*Additive Manufacturing* può essere definita come una tecnologia emergente rivoluzionaria in grado di migliorare l'approccio alla progettazione e alla produzione, con profonde implicazioni geopolitiche, economiche, sociali, demografiche, ambientali e di sicurezza.

1.1.1 Tecnologie di Additive Manufacturing per materiali polimerici

Accanto alla classificazione elaborata dalla ASTM International (*Tabella 1.1*), vi sono diversi criteri sulla base dei quali suddividere le tecnologie di Additive Manufacturing. Uno di questi è la tipologia di materiale che deve essere lavorato, ad esempio materiali polimerici o metallici. Concentrando l'attenzione sulle tecnologie utilizzate per la lavorazione dei materiali polimerici, una delle più conosciute è la tecnologia appartenente alla categoria ASTM di *Material Extrusion*, la *Fused Deposition Modeling* (FDM). Come mostrato in *Figura 1.3*, similmente al processo di estrusione, un filamento di materiale viene estruso e riscaldato al di sopra della sua temperatura di rammollimento fino a raggiungere uno stato liquido viscoso in corrispondenza dell'ugello di estrusione. Il materiale viene così espulso dall'ugello sul piano di stampa disegnando il manufatto strato per strato, con una precisione dimensionale nell'ordine dei 100 μm [4].

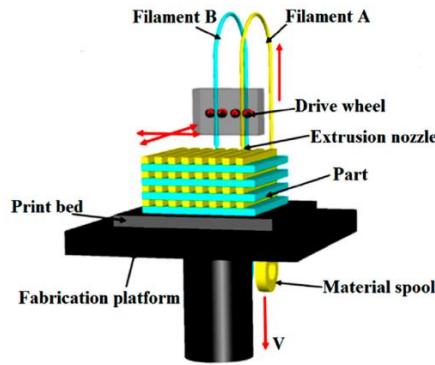


Figura 1.3 Schema di stampa FDM

Altri tipi di stampa sono la *Stereolithography* (SLA) e il *Direct Light Processing* (DLP), entrambe appartenenti alla tecnologia *Vat Polymerization*. In particolare, la Stereolitografia sfrutta l'irraggiamento di un laser UV per fotoreticolare localmente una resina polimerica liquida contenuta in una vasca (Figura 1.4a). Il laser UV disegna una sezione trasversale dell'oggetto, formando ogni *layer*. Quando l'indurimento di uno strato viene completato dal laser, la vasca scende di una distanza pari allo spessore dello strato, permettendo alla resina non indurita di coprire la superficie dello strato precedente. Tale processo viene ripetuto fino a quando l'oggetto 3D prende la forma finale [5]. La DLP risulta identica alla SLA tranne per il fatto che la sorgente luminosa (luce UV) è equipaggiata con un proiettore. Di conseguenza, mentre il laser utilizzato dalla SLA produce ogni strato disegnandolo seguendo un percorso, il proiettore di cui si serve la DLP permette di polimerizzare un intero strato istantaneamente, meccanismo che si riflette in una maggior velocità di stampa [5] (Figura 1.4b).

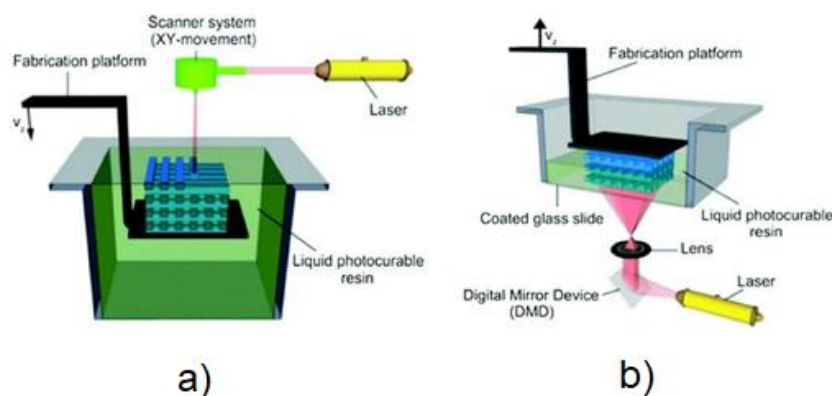


Figura 1.4 Schema di stampa SLA (a) e DLP (b)

Un'altra tecnica comune di stampa 3D utilizzata per polimeri è la *Selective Laser Sintering* (SLS), appartenente alla categoria ASTM di *Powder Bed Fusion*. Il meccanismo di funzionamento sfrutta un laser come fonte termica per indurre la

sinterizzazione delle particelle polimeriche in una specifica zona. Il processo inizia riscaldando le polveri ad una temperatura appena sotto il punto di fusione. A questo punto uno strato di esse viene depositato su un piano di costruzione, dove un laser a CO₂ sinterizza e solidifica selettivamente le particelle. Come mostra lo schema rappresentato in *Figura 1.5*, quando il primo *layer* si è solidificato, il piano si abbassa di uno spessore pari all'altezza dello strato e, tramite l'azione di un rullo, un nuovo strato di polveri viene depositato superficialmente. Il ciclo si ripete fino alla formazione del prodotto desiderato. Uno dei principali vantaggi di questa tecnica è la possibilità di evitare l'utilizzo dei supporti; inoltre, si ottengono manufatti più omogenei rispetto ad altre tecniche di stampa poiché il riscaldamento iniziale della polvere e l'esposizione al laser permettono la saldatura delle particelle in più direzioni. Tuttavia, l'isotropia risulta essere limitata all'utilizzo di un solo materiale, perché quando si lavora con particelle composite si ottengono comunque materiali anisotropi [6].

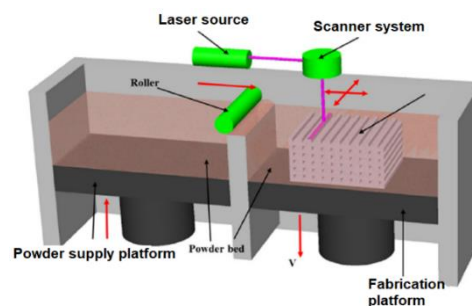


Figura 1.5 Schema di stampa SLS

Sviluppata nel 1984, la tecnologia di *Drop On Demand (ATSM Material Jetting)* crea modelli 3D utilizzando fotopolimeri. Il funzionamento prevede la deposizione strato per strato di un precursore fotopolimerizzabile che viene reticolato da luce UV. A differenza della SLS, la presenza del supporto è necessaria e sono quindi richiesti processi di post-lavorazione per eliminarlo. Per questo motivo, le stampanti DOD sono caratterizzate in genere da due getti: mentre uno deposita il materiale di costruzione, l'altro si occupa del materiale di supporto. Il DOD risulta una delle tecniche più accurate di *3D printing*, grazie all'elevata precisione e risoluzione nell'ordine di 10-30 μm [7]. La precisione è legata alla presenza di un *fly-cutter* che, sfiorando lo strato appena formato, garantisce una superficie perfettamente piana.

1.1.2 Materiali polimerici per 3D printing

I materiali polimerici possono essere generalmente distinti, considerando la loro risposta al trattamento termico, in due categorie: termoindurenti e termoplastici. I primi,

in presenza di opportune condizioni, diventano materiali insolubili ed infusibili. Questa trasformazione è dovuta a reazioni irreversibili di reticolazione in cui si formano legami chimici tra le catene macromolecolari, grazie alla presenza di gruppi funzionali reattivi. Tale reazione può essere indotta dal calore, dalla luce o dalla semplice presenza di agenti reticolanti. Quindi, se riscaldato, un polimero termoindurente non fonde ma degrada irreversibilmente una volta arrivato ad elevate temperature (oltre 300°C). Al contrario, i polimeri termoplastici presentano un'organizzazione macromolecolare con catene lineari o poco ramificate, tali da renderli fusibili e solubili. Essi possono essere amorfi o semicristallini; se riscaldati, si ammorbidiscono fino a liquefare e solidificano nuovamente se raffreddati. Questo ciclo è reversibile e può essere quindi ripetuto più volte senza che le proprietà del materiale varino in modo significativo conferendone la proprietà di riciclabilità.

A seguito di queste differenze, i polimeri termoplastici vengono impiegati nei processi di *3D printing* FDM e SLS, mentre i materiali termoindurenti sono generalmente trattati tramite processi come SLA, DLP e il *Material Jetting*, che sfruttano laser o raggi UV per indurre la reticolazione e quindi l'indurimento dei precursori liquidi. Un termoplastico comunemente utilizzato per l'FDM è l'ABS (copolimero a blocchi acrilonitrile-butadiene-stirene), polimero tipicamente resistente agli urti. Un esempio di termoindurenti sono invece le resine epossidiche o le resine vinil-estere, che possono essere polimerizzate dal calore o da radiazioni UV.

Nei processi di *Additive Manufacturing*, i polimeri possono essere lavorati sottoforma di filamenti, polveri o di precursori fluidi in funzione della tecnologia scelta: per FDM si utilizzano filamenti, per SLS polveri, mentre per SLA, DPL e *Material Jetting* vengono impiegati precursori fluidi che vengono induriti durante il processo.

1.2 Fused Deposition Modeling

La tecnologia di FDM è stata sviluppata e brevettata alla fine degli anni Ottanta da Scott Crump, che l'ha successivamente commercializzata negli anni '90 fondando l'azienda Stratasys®. Guadagnando sempre più attenzione grazie alla versatilità con cui riesce a produrre di diverse geometrie, la FDM risulta essere una delle più popolari tecnologie di *Additive Manufacturing*. A partire dallo sviluppo iniziale fino ai giorni attuali, il costo della tecnologia è crollato, passando da circa 50 mila dollari a poco più di 300 dollari. Usata inizialmente per stampare prototipi, souvenirs e altri oggetti per applicazioni domestiche, la FDM ha subito una rapidissima maturazione, anche grazie

allo sviluppo di materiali ad alte prestazioni. Questo l'ha portata a mostrare attualmente un potenziale quasi illimitato in diversi campi applicativi, tra cui il campo aeronautico, automotive, elettronico e biomedico [8]. La capacità di produrre oggetti 3D con geometrie particolari rende questa tecnologia particolarmente adatta alla produzione di protesi, dispositivi medici, tessuti umani [9] e diversi manufatti che richiedono la personalizzazione sull'individuo [10].

1.2.1 Il processo FDM

Come mostrato in *Figura 1.6*, i componenti principali di una stampante FDM sono un letto di stampa riscaldato, una camera di fusione (*hotend*), una testa di estrusione ed un ugello dal quale fuoriesce il fuso polimerico.

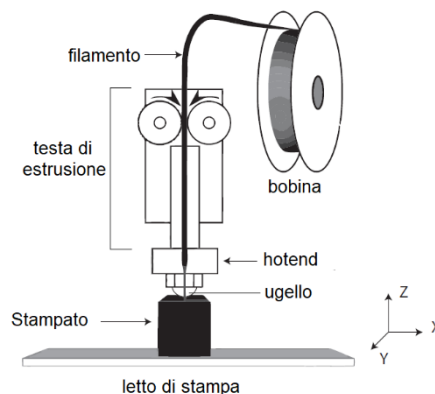


Figura 1.6 I componenti principali di una stampante FDM [11]

Il processo prevede che la componente comunemente chiamata “traino filo”, costituita principalmente da un motore e due rulli e situata sopra la testa di estrusione, spinga il filamento di materiale all'interno di un tubo guida in poli(tetrafluoroetilene) (PTFE), che a sua volta lo conduce verso la camera riscaldata (*hotend*). All'interno di quest'ultima avviene la fusione del materiale, che viene così a trovarsi nello stato liquido viscoso. In questo modo, il materiale viene estruso attraverso un ugello di diametro ridotto (dimensioni tra 0,1 mm e 0.8 mm) e depositato strato per strato sul letto di stampa. In genere, il massimo valore di temperatura operativa per una stampante FDM è 250-500°C, in base al tipo di stampante. Una struttura cartesiana (X-Y-Z) controlla i movimenti della testa di estrusione; il movimento avviene lungo il piano X-Y per depositare il primo strato poi, una volta terminato, la piattaforma di costruzione (o letto di stampa) si sposta lungo l'asse Z di un'altezza pari allo spessore stabilito dello strato. Il nuovo *layer* depositato, essendo molto caldo, va a riscaldare e rifondere superficialmente lo strato su cui si deposita, consentendo la formazione di legami

interstrato. Il processo continua fino a formare l'intero manufatto. Il filamento utilizzato per alimentare la stampante possiede un diametro standard di 1,75 mm o di 2,85 mm. In generale, la scelta tra un diametro e l'altro non influisce sulla qualità di stampa, fintanto che i parametri della stampante sono ottimizzati. Vi sono comunque alcune differenze: un diametro più grande (2,85 mm) determina un filamento più forte e, di conseguenza, il processo richiede più pressione per spingere il materiale verso l'ugello, meccanismo che avviene più lentamente. In secondo luogo, grazie alla sua maggior rigidità, il filamento con diametro di 2,85 mm ha meno possibilità di piegarsi nel tubo in PTFE, dando un processo di alimentazione più fluido e con minor probabilità di rottura. Al contrario, un filamento da 1,75 mm è molto più flessibile ed è quindi maggiormente suscettibile ad avvolgimento e torsione quando passa attraverso i tubi di estrusione. Tuttavia, il vantaggio posseduto da un filamento di diametro inferiore è la richiesta di una pressione inferiore, con la conseguenza che l'alimentazione avviene più velocemente, riflettendosi in minori tempi di stampa [12].

1.2.2 Vantaggi e svantaggi della tecnologia FDM

Svariate sono le caratteristiche che hanno permesso alla tecnologia FDM di affermarsi. È facile da utilizzare, non necessita di supervisione ed impiega materiali sicuri dal punto di vista ambientale e della pericolosità. Ad esempio, rispetto alla tecnologia SLS non prevede l'utilizzo di una materia prima altrettanto costosa (le polveri) e difficile da riutilizzare [13]. Inoltre, il sistema di alimentazione rappresentato dai filamenti assicura un consumo efficace dei materiali, riducendo notevolmente gli scarti. Dal punto di vista energetico è poco dispendiosa, e richiede una strumentazione poco costosa (non necessita di stampi o strumenti particolari). Un'altra grande differenza che la contraddistingue rispetto alle altre tecnologie AM è la vasta gamma di materiali compatibili, dai più comunemente impiegati (ABS, PLA) fino a materiali ad elevate prestazioni come il PEEK e il PEI. Inoltre, vi è la possibilità di formulare filamenti compositi, aggiungendo determinati materiali nelle matrici polimeriche; grazie a questi si possono ottenere biocompatibilità, conduttività, oppure migliori proprietà meccaniche. Infine, alcune stampanti FDM hanno la possibilità di usare ugelli multipli, permettendo quindi la deposizione simultanea di più materiali durante la stampa; questo garantisce notevole flessibilità e libertà di geometria in un unico processo [14]. Nonostante i numerosi vantaggi mostrati da questa tecnologia, diverse sono le limitazioni individuate. Il più grande difetto si riscontra nelle inferiori proprietà

meccaniche dei prodotti finiti, se comparate a quelle dei manufatti creati con le tecnologie convenzionali. Il motivo di questa problematica è legato alla presenza di numerosi vuoti negli stampati FDM, fenomeno che non si rileva nei manufatti prodotti tramite stampaggio a iniezione o a compressione. Uno studio condotto da Goth *et. al* [15] ha analizzato tramite tomografia computerizzata a raggi X diversi oggetti stampati con FDM. L'analisi ha evidenziato la presenza di numerosi pori interni che si sono formati dopo il processo di stampa.

Oltre alla presenza di vuoti, è importante evidenziare l'anisotropia intrinseca che i manufatti stampati con FDM possiedono. Questa problematica è legata al metodo di costruzione strato per strato: l'adesione *interlayer* e quella *intralayer* sono i due limiti principali [12], che rendono deboli gli stampati nelle direzioni perpendicolari alla direzione di costruzione del pezzo, come si può osservare in *Figura 1.7*.

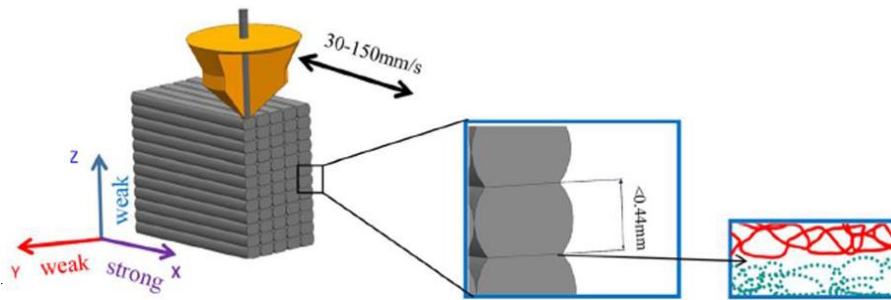


Figura 1.7 Rappresentazione della struttura multistrato e delle proprietà anisotrope di uno stampato 3D

Un altro fattore che influisce sulle proprietà meccaniche dei pezzi stampati con FDM è il cambiamento della sezione dell'estruso durante la stampa da una sezione perfettamente circolare, nell'istante in cui fuoriesce dall'ugello, ad una sezione ovale (*Figura 1.8a*), che prende forma nel momento in cui il filamento appena depositato viene pressato dalla deposizione dello strato successivo. Come si può osservare in *Figura 1.8b*, questo cambiamento di sezione genera piccole valli, zone in cui lo stress va a concentrarsi quando il provino è sottoposto ad uno sforzo e dove è quindi più facile che si formino microfratture.

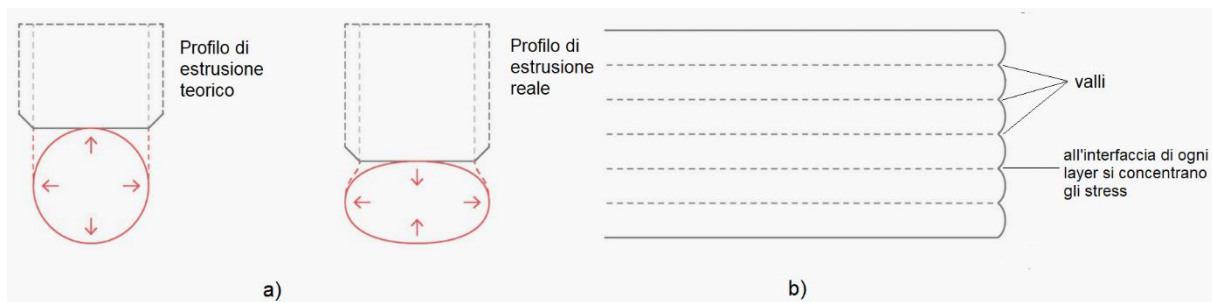


Figura 1.8 Profilo di estrusione del materiale in FDM (a); presenza di valli tra uno strato e l'altro in FDM (b) [1]

La generazione di valli superficiali è anche una delle cause del secondo grande limite che caratterizza la tecnologia FDM: la scarsa qualità superficiale, a cui sono legate a loro volta una scarsa accuratezza dimensionale ed una scarsa accuratezza nella costruzione di dettagli. L'aspetto delle cosiddette superfici "voxelizzate", o non lisce, potrebbe essere proprio la ragione dell'elevato errore dimensionale ($\pm 0,1$ mm) degli oggetti stampati con FDM rispetto alle altre tecniche di AM [12]. Questo problema è anche strettamente correlato al flusso del materiale: la testa di estrusione dovrebbe essere in continuo movimento dall'inizio alla fine della stampa per non depositare materiale in eccesso, ma questo non è del tutto possibile a causa degli spostamenti necessari tra uno strato e l'altro.

1.2.3 Parametri di stampa

Al fine di ottenere manufatti che possiedano proprietà meccaniche, accuratezza dimensionale e finitura superficiale adatti ad applicazioni di tipo industriale e non solo prototipale, è fondamentale effettuare una scelta appropriata dei parametri di processo e, per quanto riguarda la stampa FDM, vi sono innumerevoli fattori da considerare. Sono stati infatti effettuati numerosi studi di ricerca per analizzare l'impatto che i parametri di processo hanno sull'accuratezza dimensionale, la finitura superficiale, il tempo di stampa e il comportamento meccanico del prodotto finale. Arup Dey e Nita Yodo [16] hanno raccolto numerosi articoli in cui sono state studiate le relazioni tra diversi parametri di *input* e le proprietà ottenute in *output*, per poi sintetizzare i risultati in un diagramma causa/effetto mostrato in Figura 1.9. È importante osservare che spesso un singolo parametro di processo può influenzare molteplici caratteristiche del pezzo stampato.

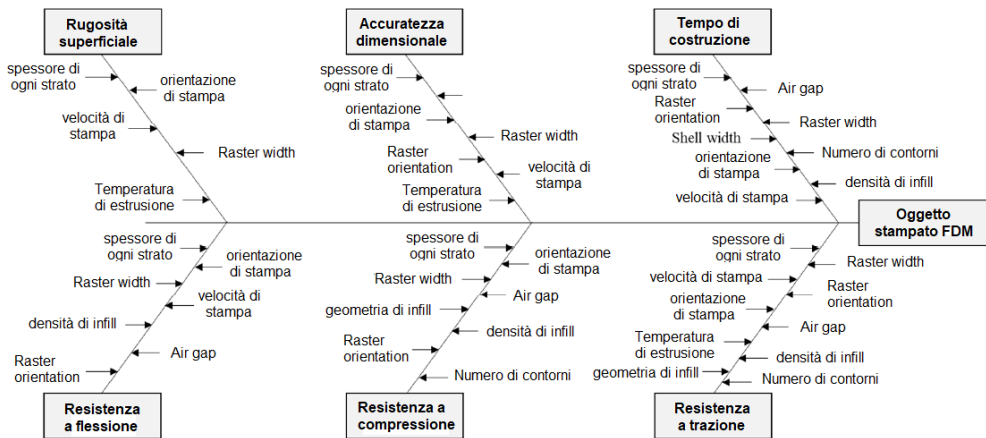


Figura 1.9 Diagramma causa/effetto per illustrare l'impatto che i parametri di processo hanno sulle proprietà del manufatto finale [16].

La prima importante scelta dei parametri di processo avviene nel momento in cui si configura la stampa per mezzo dello *slicer software*. Questo sistema permette infatti di decidere il *tool-path*, ovvero lo schema geometrico che l'ugello seguirà nel momento in cui effettuerà la deposizione di ogni strato. La strategia di deposizione più comune prevede che la stampante depositi dapprima il contorno del *layer 2D* in modo continuo, per poi riempire lo spazio centrale utilizzando una geometria di riempimento stabilita. I principali parametri relativi al *tool-path* sono rappresentati in *Figura 1.10*,

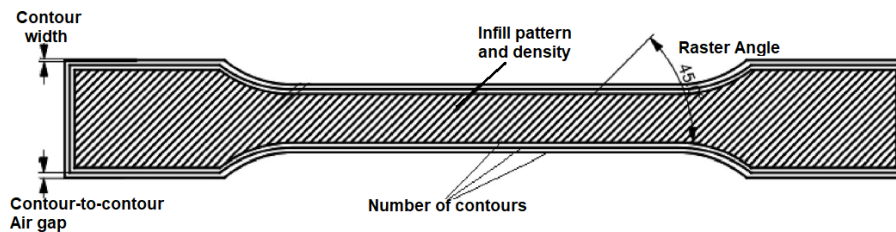


Figura 1.10 Parametri di processo FDM relativi al tool-path

Come si osserva dalla *Figura 1.10*, la strategia di deposizione può prevedere uno o più contorni, caratterizzati da uno spessore (*contour width*) e da una distanza l'uno dall'altro (*contour to contour air-gap*). Per quanto riguarda il riempimento, è importante notare che gli oggetti stampati con FDM non sono in genere totalmente pieni; al fine di risparmiare sul materiale e sul tempo di costruzione, si utilizza un riempimento formato da una struttura a bassa densità, utilizzando, quindi, valori di *infill* bassi. Vi sono diverse possibilità di geometria e di densità di *infill*, la cui scelta dipende principalmente dalle proprietà finali dello stampatoe dalla velocità di stampa desiderate. I software di *slicing* offrono numerosi modelli di riempimento, ma i più comuni sono lineare, rettilineo e a nido d'ape, detto *honeycomb* (*Figura 1.11*). La geometria lineare genera un modello con connessioni lineari tra le pareti del pezzo, il disegno rettilineo crea una

maglia rettangolare, mentre il modello a nido d'ape produce celle esagonali [17]. Esistono anche altri tipi di geometrie, che tuttavia non vengono spesso utilizzati poiché richiedono tempi di stampa più lunghi e non risultano necessari per l'applicazione finale dell'oggetto.

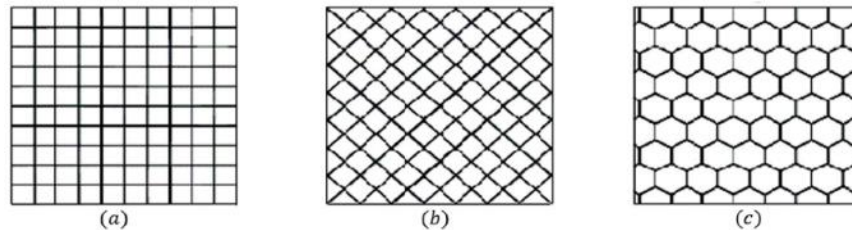


Figura 1.11 Rappresentazione delle geometrie di infill: a) lineare, b) rettilineo e c) honeycomb

Impostare la densità di *infill* significa determinare la percentuale di volume pieno rispetto al volume totale del pezzo, fattore che incide sulle proprietà meccaniche finali. Il valore di *infill* può variare da 0% a 100%; al crescere della percentuale aumentano la densità e la resistenza del pezzo ottenuto. Uno studio effettuato da Melenka *et al.* [18] ha rivelato che un aumento della percentuale di *infill* si riflette in un incremento del modulo elastico e della resistenza a trazione degli stampati. Tuttavia, un numero più alto di *infill* comporta costi e tempo di stampa più elevati. Un valore di densità del 40% è in genere sufficiente per conferire a quasi tutti i modelli una buona resistenza meccanica, anche se il valore più comune di *infill* è tra il 20% e il 25%, che corrisponde al valore minimo richiesto in molte applicazioni. È comunque importante considerare che la possibilità di costruire strutture a bassa densità offre enormi vantaggi per la costruzione di matrici porose, in cui è possibile modulare le dimensioni dei pori. Quando però l'interesse principale è volto a proprietà meccaniche elevate, è preferibile costruire un pezzo con densità più elevata.

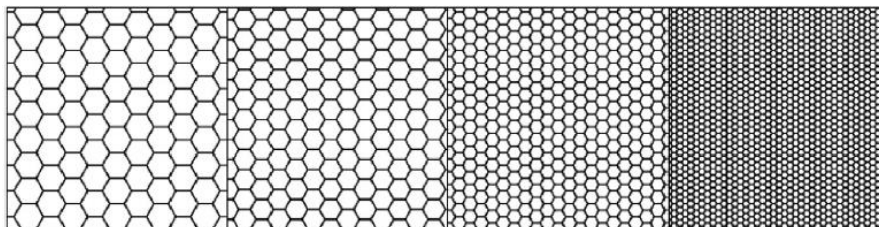


Figura 1.12 Geometria di infill a nido d'ape con densità di infill 25% (dimensione ogni esagono 1 mm), 50% (dimensione ogni esagono 0,75 mm), 75% (dimensione ogni esagono 0,50 mm), 100% (dimensione ogni esagono 0,25 mm)

Un altro parametro relativo al *tool-path*, visibile in Figura 1.10, è l'angolo di deposizione (*raster angle*), che definisce l'orientazione con cui l'ugello deposita l'estruso rispetto

all'asse X del letto di stampa. In genere, i valori standard che si possono utilizzare sono 0° , 90° , 45° e -45° (Figura 1.13). La scelta di questo parametro deve essere fatta con attenzione, poiché le proprietà meccaniche sul piano XY di un manufatto stampato 3D dipendono fortemente dall'orientamento del materiale e dalla direzione che si prende in considerazione nell'applicazione dello sforzo. Il più delle volte vengono utilizzate diverse direzioni di stampa (variando il *raster angle*) per lo stesso pezzo, in modo da rendere le proprietà meccaniche finali il più isotrope possibili.

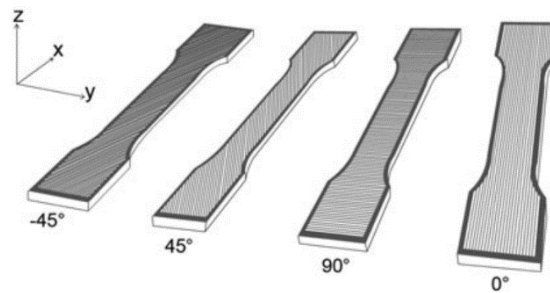


Figura 1.13 Tipologie di raster angle durante il processo di stampa

Un ulteriore parametro rilevante è l'orientazione di stampa, che rappresenta la posizione in cui viene costruito l'oggetto sul letto di stampa rispetto agli assi X, Y e Z. Come mostrato in Figura 1.14, vi sono tre tipi di orientazione di stampa: orizzontale, verticale e perpendicolare. Dai risultati finora ottenuti, i ricercatori concordano sul fatto che le proprietà meccaniche di un campione costruito in direzione perpendicolare sono minori rispetto a un campione costruito nelle posizioni orizzontale o verticale [12].

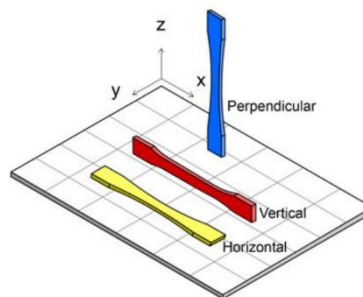


Figura 1.14 Posizione dei campioni stampati tramite diverse orientazioni di stampa: 1) orizzontale; 2) verticale; 3) perpendicolare

In funzione dell'orientazione di stampa adottata, il programma di *slicer* determina se sarà necessario l'utilizzo di un supporto. Esso deve essere infatti impiegato quando si stampano oggetti che presentano sporgenze con angolo inferiore a 45° rispetto al piano X di stampa, ovvero quando la superficie d'appoggio del *layer* sottostante è insufficiente per permettere una buona deposizione. (Figura 1.15)

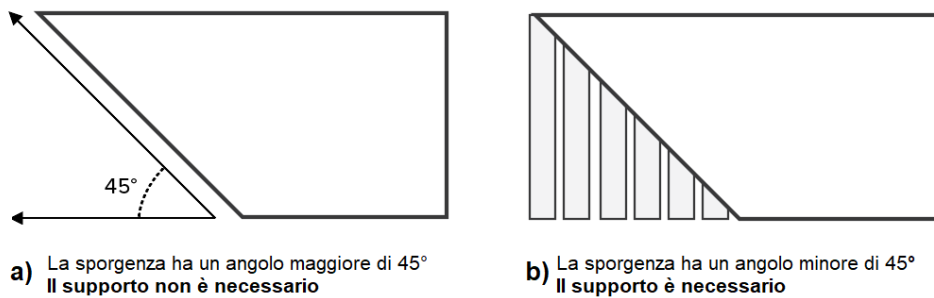


Figura 1.15 Stampati con sporgenze maggiori (a) e minori di 45° (b)

I *layer* che vanno a formare la sporgenza non possono essere depositati senza l'appoggio del materiale sottostante, di conseguenza viene costruito un ponteggio di supporto, su cui verrà depositato l'estruso. Nonostante questa soluzione permetta di stampare oggetti con diverse geometrie, la qualità di stampa risulta peggiore, poiché la superficie che entra in contatto con il supporto diventa più ruvida e si danneggia durante la rimozione del supporto stesso. Oltre a questo, la presenza di un supporto aumenta i costi e i tempi di costruzione, sia durante la stampa, sia nella fase successiva, perché richiede automaticamente uno step di *post-processing* per essere rimosso. Per questi motivi, è bene adottare un'orientazione di stampa tale da ridurre al minimo la quantità di strutture di supporto. Nel caso in cui sia necessario il suo utilizzo, le stampanti FDM possono essere dotate di due teste di estrusione, in cui una deposita il materiale per costruire l'oggetto e l'altra si occupa del supporto. In questi casi, i materiali più comuni per il supporto sono il PVA e l'HIPS, che possono essere rimossi per solubilizzazione anziché meccanicamente, dando così pezzi con superfici più lisce. L'utilizzo di tali materiali è attuabile quando si ha una buona adesione tra i due filamenti sfruttati per la stampa: comuni combinazioni sono PLA come materiale di stampa e PVA come supporto, che si solubilizza in acqua calda; oppure ABS con HIPS, che si solubilizza in una miscela di limonene e alcol isopropilico in rapporto 1:1. Al contrario, quando è presente un solo estrusore, si possono utilizzare due diversi stili di supporto: il supporto a fisarmonica e il supporto ad albero (Figura 1.16). Il primo è più comune, in quanto si adatta alla maggior parte delle stampe grazie alla sua geometria semplice. Tuttavia, esso richiede più materiale rispetto al secondo, condizionando maggiormente i costi di stampa. Oltre ad essere meno costoso, il supporto ad albero presenta minor contatto con l'oggetto stampato, dando una stampa finale di maggior qualità. Nonostante ciò, esso non risulta adatto per geometrie molto complesse poiché offre minor stabilità.

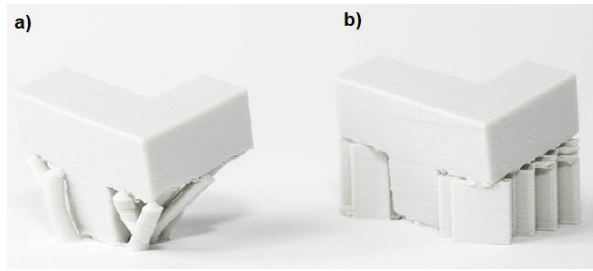


Figura 1.16 Supporto ad albero (a) e supporto a fisarmonica (b) [1]

Ultimo parametro strutturale che ha un'influenza significativa sulle proprietà meccaniche, sull'accuratezza dimensionale, sul tempo di stampa e sulla qualità della superficie è lo spessore di ogni strato. Esso rappresenta l'altezza dello strato depositato lungo l'asse Z, che dipende dal diametro dell'ugello. In generale, quando un oggetto viene stampato con uno spessore degli strati minore si ottiene una superficie più liscia, limitando lo *staircase effect* mostrato in Figura 1.17.

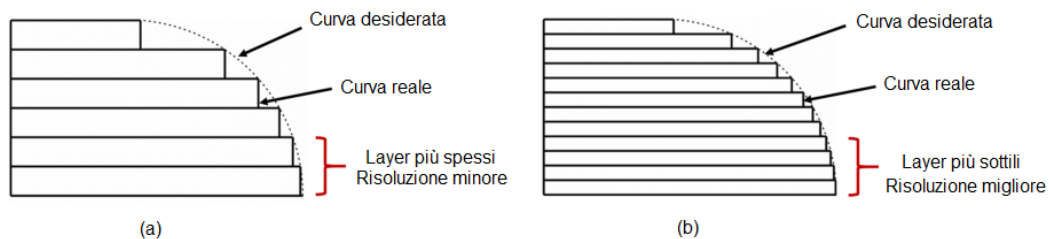


Figura 1.17 Per un oggetto con superfici curve, l'effetto staircase è più evidente per spessori dei layer maggiori. [19]

In questo modo si ha la possibilità di stampare dettagli con maggior accuratezza. Tuttavia, il tempo di stampa aumenta linearmente con l'altezza di ogni strato; per esempio, una stampa che produce un oggetto con strati spessi 50 μm impiegherà il doppio rispetto ad una stampa dello stesso oggetto con strati spessi 100 μm . Considerando le sette categorie di stampa 3D, la FDM è la tecnologia con cui si ottiene la finitura superficiale di peggior qualità, con uno spessore degli strati che varia in genere tra 50 e 400 μm [1].

Terminati i parametri prettamente strutturali, si considerano ora i parametri relativi al vero e proprio processo di stampa, quali la temperatura di estrusione, la velocità di stampa e la temperatura del letto di stampa.

La temperatura di estrusione è un parametro che gioca un ruolo fondamentale nel controllare la viscosità del polimero fuso. La scelta appropriata di questo parametro garantisce una buona scorrevolezza del materiale durante la stampa e, di conseguenza, permette di ottenere una buona qualità della superficie e una resistenza strutturale ottimale. Secondo lo studio di Costa *et al.* [20], una più elevata temperatura

di estrusione dell'ABS comporta un notevole miglioramento nella forza di adesione tra i segmenti di filamento a contatto. Altri studi hanno riscontrato un generale aumento delle proprietà meccaniche con l'impiego di una temperatura di stampa più elevata. Tuttavia, l'applicazione di una temperatura fin troppo alta comporta al peggioramento delle stesse. Oltre a ciò, l'impostazione di una temperatura troppo elevata può compromettere l'accuratezza dimensionale del pezzo. Questo avviene principalmente perché temperature di stampa più alte portano alla diminuzione della viscosità del polimero, che viene estruso così in maggior volume durante la stampa.

Essendo la temperatura di estrusione parametro fondamentale per il controllo della viscosità del polimero, essa va aggiustata parallelamente alla velocità con cui viene stampato il materiale. Tutte le stampanti hanno due velocità da impostare: la velocità di stampa (o di estrusione) e la velocità di spostamento. La prima è la distanza percorsa dalla testa di estrusione lungo il piano XY per unità di tempo nel momento in cui il filamento viene stampato; la seconda è la distanza percorsa dalla testa di estrusione lungo il piano XY quando non viene stampato materiale. Entrambe si misurano in mm/min. La configurazione della velocità di stampa deve essere effettuata con il compromesso tra una costruzione ad alta risoluzione del pezzo e tempi di stampa accettabili. Per quanto riguarda la velocità di spostamento, essa è genericamente più elevata della velocità di stampa e influisce sui tempi di stampa [12].

La temperatura di uscita del filamento dall'ugello, la temperatura del letto di stampa su cui il filamento viene depositato e la velocità di stampa sono parametri particolarmente importanti quando si parla di *warping*. Quest'ultimo è uno dei più comuni problemi della tecnologia FDM e consiste nella deformazione dello stampato durante la stampa (Figura 1.18).

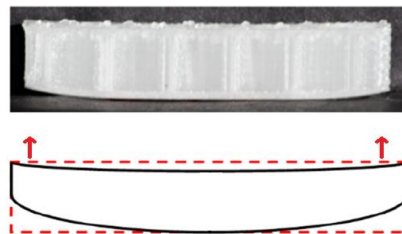


Figura 1.18 *Warping* di uno stampato in PP

L'origine del *warping* è legata ad un raffreddamento differenziale del materiale che ha luogo durante il processo di solidificazione: in altre parole, le zone perimetrali dello stampato si raffreddano più velocemente di quelle centrali, portando alla contrazione disomogenea del materiale e quindi all'accumulo di stress. Questa contrazione è tanto

maggior quanto più è elevato il grado di cristallinità del materiale polimerico che si sceglie per la stampa. Infatti, durante il raffreddamento, le macromolecole di un termoplastico semicristallino (ad esempio polipropilene) si ritirano e si impaccano in maniera molto ordinata e compatta, dando una diminuzione del volume specifico nettamente maggiore rispetto allo stesso materiale ma nello stato amorfo.

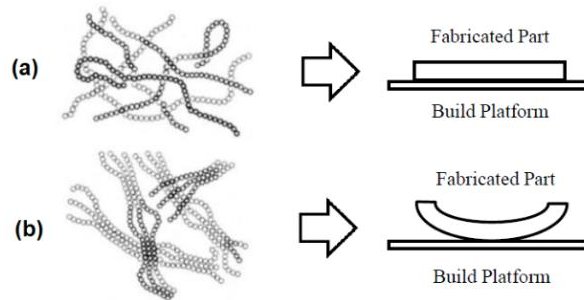


Figura 1.19 Rappresentazione schematica delle macromolecole e degli oggetti stampati di un termoplastico amorfo (a) e di un termoplastico semicristallino (b)

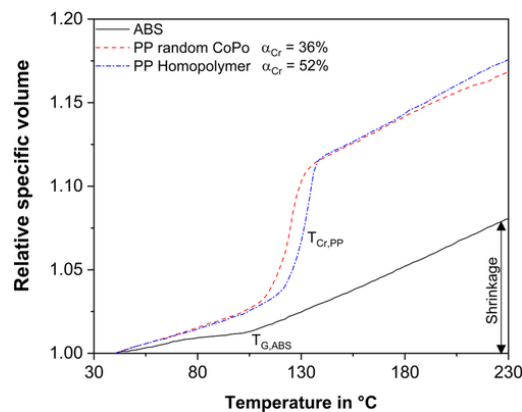


Figura 1.20 Volume specifico normalizzato a 40°C in funzione della temperatura a pressione costante, mostrato per ABS e due tipi di PP con gradi di cristallinità differenti [16]

Si possono attuare diversi accorgimenti per limitare la contrazione e la conseguente distorsione del manufatto. L'effetto che va ricercato è una diminuzione del gradiente di temperatura che si instaura sia all'interno di ogni strato sia tra i vari strati impilati, in modo da indurre nel materiale meno stress termici possibili. A questo scopo, è raccomandabile l'utilizzo di un letto di stampa riscaldato. Questa soluzione permette anche al materiale stesso di rilassare gli stress accumulati, poiché a più elevate temperature le catene macromolecolari sono maggiormente in grado di muoversi: si è infatti visto che, quando la temperatura del piano di deposizione raggiunge temperature nell'intorno della transizione vetrosa (T_g), il problema del *warping* viene risolto. Inoltre, uno studio condotto da Watanabe *et al.* [21] ha dimostrato che

umentare la velocità di stampa e lo spessore degli strati riduce in modo significativo il *warping*, in quanto permette il completamento di ogni strato in tempi più rapidi generando gradienti di temperatura meno marcati. Oltre a ciò, il *warping* viene limitato quando viene assicurata una buona adesione del materiale al letto di stampa. A questo scopo si costruiscono i *raft*, ovvero basi più ampie stampate con lo stesso materiale utilizzato per il manufatto che esercitano il compito di tenere l'oggetto in costruzione ben ancorato al letto di stampa.

1.3 Materiali polimerici per Fused Deposition Modeling

La buona riuscita del processo FDM dipende fortemente da due fattori principali: 1) l'impostazione dei giusti parametri durante la stampa (*Paragrafo 1.2.3*), e 2) la selezione del giusto materiale. Per quanto riguarda questo secondo fattore, è innanzitutto importante ricordare che, grazie alla loro lavorabilità, garantita dalla reversibilità del processo di fusione-solidificazione in assenza di una perdita significativa delle proprietà iniziali, i termoplastici sono i polimeri più adatti alla tecnologia di *Material Extrusion*.

Nella *Figura 1.21* si può osservare una raccolta dei polimeri principalmente utilizzati per stampa FDM.

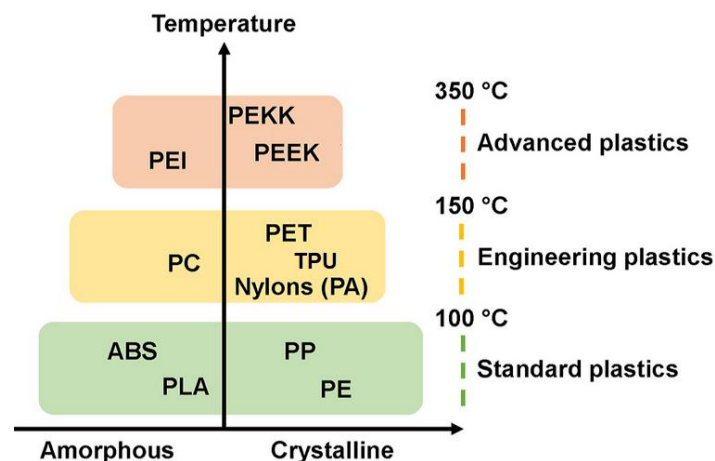


Figura 1.21 Principali polimeri utilizzati nella tecnologia FDM

Il costo dei materiali termoplastici comunemente utilizzati nella tecnologia *FDM* è abbastanza ridotto (20-40 \$ per 1 Kg di materiale) rispetto ai materiali impiegati nelle altre tecniche di AM, con l'eccezione dei polimeri ad alte prestazioni come il PEEK (fino a 500\$/Kg) [1]. In generale, si può affermare che un materiale con prestazioni migliori possiede una temperatura di fusione maggiore, che rende quindi il processo di stampa più difficile.

In generale, affinché possa essere utilizzato nella FDM, un termoplastico deve possedere una viscosità del fuso adatta: se il materiale fuso presentasse una viscosità troppo elevata, il filamento verrebbe estruso con una sezione troppo circolare, dando un'area di appoggio *interlayer* insufficiente per garantire la stabilità dimensionale del pezzo; al contrario, se la viscosità del fuso polimerico fosse troppo bassa, esso uscirebbe dall'ugello con caratteristiche molto simili a quelle di un liquido, non permettendo una deposizione ottimale [4].

1.3.1 Termoplastici rigidi

ABS

Tra i più comuni termoplastici utilizzati per FDM vi è l'ABS, copolimero di acrilonitrile, butadiene e stirene (*Figura 1.22*). È un polimero amorfo con temperatura di rammollimento di 230°C, largamente utilizzato sia perché possiede buone proprietà meccaniche, tipicamente elevata tenacità e resistenza all'impatto, sia perché presenta una buona adesione e una sufficiente fluidità una volta fuso. La criticità relativa a questo polimero è la sua tendenza a deformarsi durante la deposizione sulla piattaforma, soprattutto quando vengono stampati pezzi di grandi dimensioni; tale problema può essere risolto mantenendo riscaldato il letto di stampa. Ulteriore svantaggio relativo a questo polimero è l'emanazione di un odore sgradevole quando viene riscaldato alle temperature di lavorazione.

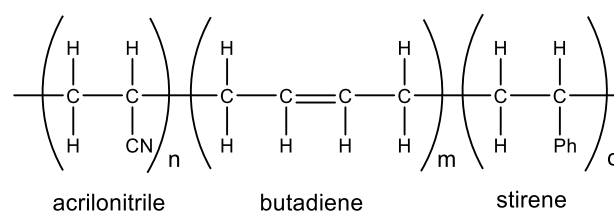


Figura 1.22 Struttura dell'ABS (10-25% butadiene, 30% acrilonitrile)

PLA

Un altro polimero molto utilizzato è l'acido polilattico (PLA), polimero biodegradabile, derivante da risorse rinnovabili ed ottenuto tramite fermentazione batterica. Questo termoplastico garantisce velocità di stampa elevate e, a differenza dell'ABS, risulta dimensionalmente stabile durante la stampa, non richiedendo quindi un letto riscaldato. Esso presenta tuttavia alcuni svantaggi: essendo un polimero igroscopico, tende ad assorbire umidità dall'aria durante il riscaldamento, fenomeno che provoca

un danneggiamento della stampa; inoltre, essendo un poliestere, è soggetto ad idrolisi, che provoca la rottura casuale delle catene macromolecolari causando una diminuzione del peso molecolare e quindi il crollo delle proprietà meccaniche del materiale. Per questo motivo, il PLA non è ideale per un uso esterno a lungo termine o in ambienti ad alta temperatura o umidità e, inoltre, un trattamento di essiccazione prima della stampa è consigliato. Come l'ABS, questo termoplastico si può trovare in diversi colori e presenta costi relativamente bassi (circa 30-40 €/Kg).

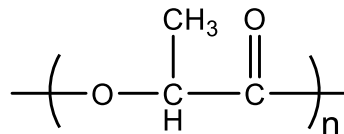


Figura 1.23 Struttura del PLA

Polipropilene (PP)

Oltre al PLA e all'ABS, nel gruppo delle plastiche standard per la stampa 3D si trova il polipropilene, una delle plastiche di uso comune più utilizzate. È un termoplastico promettente con la sua elevata resistenza agli urti e il basso costo. Nonostante abbia un grado di cristallinità molto elevato che lo rende non convenzionale per l'impiego nella stampa 3D, l'impostazione dei giusti parametri di stampa ne permette la processabilità senza incorrere in problematiche di contrazione e *warping*. In uno studio condotto da O.S. Carneiro *et al.* [11], impostando una temperatura dell'ugello di 165°C, mantenendo la temperatura del letto di stampa a temperatura ambiente e utilizzando una velocità di deposizione molto bassa (8-60 mm/s), sono stati ottenuti stampati con elevata precisione dimensionale senza deformazioni legate al *warping*.

Polietilene (PE)

Come il PP, il polietilene (PE) è un termoplastico comunemente usato nella vita quotidiana. In base alla struttura, al grado di cristallinità e alla densità si distinguono diversi tipi di PE, tra cui il polietilene a bassa densità (LDPE), il polietilene ad alta densità (HDPE), il polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE), ecc. Questi polimeri presentano un'eccellente riciclabilità e sono quindi potenziali materiali per la produzione sostenibile in FDM [22]. Tuttavia, il PE presenta il più alto tasso di riduzione del volume nel momento della solidificazione, un alto grado di deformazione e non si attacca facilmente alla piattaforma di stampa. Similmente al PP, selezionando i parametri di stampa ottimali si può migliorare l'adesione alla piattaforma di stampa e ridurre la deformazione del pezzo stampato. Schirmeister *et al.* hanno suggerito che

utilizzare SEBS (stirene-*block*-ethene-co-butene-*block*-stirene) per costruire un piano di supporto su cui stampare l'HDPE ne può dare una migliore adesione alla piattaforma, migliorandone la stampa [23].

Nylon e PC

Passando oltre le plastiche standard per stampa 3D, vi sono anche polimeri molto utilizzati per applicazioni più ingegneristiche, come i policarbonati e il Nylon. I primi sono un gruppo di termoplastici ben conosciuti per la loro buona resistenza, durabilità e tenacità. Hanno ottima resistenza al calore e forniscono una buona adesione tra gli strati, dando così una buona qualità superficiale. Inoltre, possiedono la proprietà di trasparenza, che li rende adottabili in certe applicazioni come sostituto del vetro. Per quanto riguarda il Nylon, esso viene scelto se i requisiti sono di stampare un materiale più flessibile e durevole. Questo polimero possiede elevata tenacità e resistenza all'impatto, ma è altamente sensibile all'umidità, essendo igroscopico. Come per il PLA, l'assorbimento di acqua provoca la rottura delle macromolecole con conseguente crollo delle proprietà meccaniche. Inoltre, come l'ABS, il Nylon presenta problemi di *warping*: è quindi importante il riscaldamento del letto di stampa.

PEEK e PEI

Esistono infine alcune alternative rappresentate dai polimeri ad alte prestazioni come il polietere etere chetone (PEEK) ed il polietereimmide (PEI). Il primo è un polimero semicristallino, ampiamente utilizzato nell'industria aerospaziale, elettronica e medica; il secondo è un termoplastico amorfo che viene utilizzato principalmente per produrre pezzi per applicazioni elettroniche ad alte prestazioni e possiede anche la

La loro introduzione nel mercato sembra aver rivoluzionato l'applicazione dei materiali termoplastici in un'ampia gamma di settori, grazie alle loro eccezionali proprietà meccaniche, all'elevata resistenza chimica e all'eccellente stabilità termica oltre i 300°C. Nelle applicazioni mediche, il PEEK ha anche mostrato una buona biocompatibilità, aprendo così il potenziale per la produzione di impianti ortopedici come strutture di supporto in fratture ossee, nonché per l'uso in protesi dentarie, come corone e ponti. La controparte delle eccezionali proprietà di questi polimeri è rappresentata dagli elevati costi e da un processo di stampa più difficoltoso e poco economico, poiché richiede temperature di lavorazione molto elevate.

1.3.2 Termoplastici flessibili

La tecnologia di FDM viene spesso utilizzata per la stampa di polimeri flessibili come gli elastomeri termoplastici (TPE). Questi materiali possono essere definiti come materiali “ibridi” in quanto costituiscono una classe intermedia tra gli elastomeri e le plastiche. La loro struttura multifasica è formata da una fase *hard*, che funge da segmento termoplastico rigido, generalmente di natura semicristallina e che funge da reticolazione fisica; e una fase *soft*, generalmente di natura amorfa, che rappresenta la zona flessibile responsabile della grande deformabilità dell’elastomero.

Una composizione di questo tipo garantisce la combinazione dell’elasticità tipica degli elastomeri con la riciclabilità e processabilità tipica dei materiali termoplastici. È proprio quest’ultimo il vantaggio che li rende ideali per l’applicazione in FDM, ovvero il fatto di poter essere lavorati più volte con cicli di fusione e solidificazione, a differenza degli elastomeri termoindurenti. Inoltre, i TPE presentano eccellenti proprietà fisico-meccaniche, leggerezza, buona resistenza chimica e ai solventi. La combinazione di queste permette il loro utilizzo in diverse applicazioni industriali, come nel settore automobilistico, edile, elettrodomestici e dispositivi elettronici [24].

Dal punto di vista dell’analisi meccanica, i TPE sono materiali generalmente caratterizzati dall’assenza del punto di snervamento nella curva sforzo-deformazione, come viene mostrato in *Figura 1.24*. Inoltre, il modulo di Young ricade generalmente nell’ordine di pochi MPa, valori tipici dei materiali flessibili, il che li rende molto interessanti per applicazioni tecnologiche emergenti come la *soft electronics* o la *soft robotics* [24].

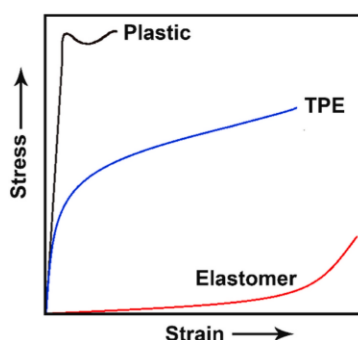


Figura 1.24 Tipica curva sforzo-deformazione di un termoplastico (—), un elastomero termoplastico TPE (—) ed un elastomero reticolato (—)

Tuttavia, è proprio la loro peculiare flessibilità che può comportare diverse problematiche durante la stampa FDM. I problemi più comuni hanno luogo nel momento in cui il materiale viene alimentato sottoforma di filamento nella stampante,

in cui, come spiegato precedentemente, deve attraversare il tubo guida in PTFE che lo conduce alla camera riscaldata (*hotend*). In questo punto, se il materiale è flessibile come nel caso dei TPE, possono verificarsi il disallineamento o la deformazione del filamento, che va a ripiegarsi occupando lo spazio tra il traino filo e l'inizio del tubo guida, come mostrato in *Figura 1.25 b e c*.

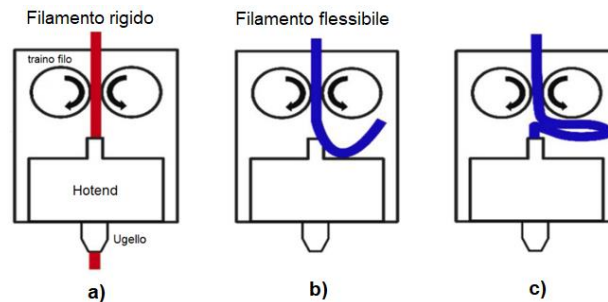


Figura 1.25 Stampa FDM di un materiale rigido (a); fuoriuscita del filamento nello spazio tra il traino filo e la camera riscaldata dovuta a disallineamento del filamento (b) oppure a deformazione del filamento (c)

Il controllo di questa problematica può essere effettuato regolando correttamente la velocità di rotazione del traino filo, adeguandola alla velocità di estrusione. Infatti, se la velocità di rotazione del traino filo risulta troppo elevata rispetto alla velocità di estrusione, il filamento di materiale viene spinto con una maggiore pressione e in maggior quantità rispetto a quanto ne viene estruso, creando degli accumuli di materiale e, quindi, problemi di deformazione e/o disallineamento dello stesso.

Per quanto riguarda i diversi materiali, i TPE sono generalmente classificati in sei classi: i copolimeri a blocchi a base di stirene (TPS), i termoplastici a base olefinica (TPO), i termoplastici vulcanizzati (TPV), i termoplastici a base poliestere (COPE), i termoplastici a base poliammidica (COPA) e i poliuretani termoplastici (TPU) [24]. Tuttavia, a causa delle difficoltà di stampa precedentemente nominate che si riscontrano nel processo FDM, solo pochi TPE risultano adatti attualmente ad essere utilizzati come materia prima per questa tecnologia. I TPE generalmente disponibili in commercio per FDM appartengono alle categorie dei TPU, TPS e COPE [25].

Copolimeri a blocchi a base di stirene (TPS)

I copolimeri a blocchi a base stirenica hanno una struttura del tipo A-B-A, in cui A è il polistirene che costituisce la fase hard e B è un segmento elastomerico che costituisce la fase soft (*Figura 1.26*). La struttura più comune si ha quando il segmento elastomerico è un polidiene, come il polibutadiene, a formare il poli(stirene-b-

butadiene-b-stirene) che si indica con la sigla SBS, o il poliisoprene, a formare il poli(stirene-b-isoprene-b-stirene) che si indica con la sigla SIS.

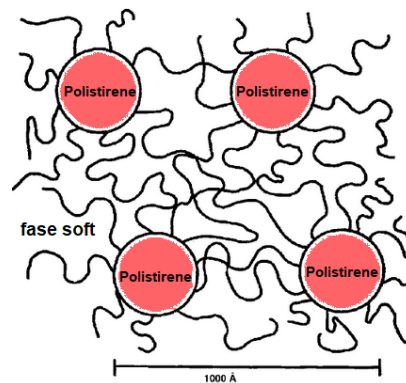


Figura 1.26 Generica struttura di un copolimero a blocchi a base stirenica

Andando a formare un copolimero a blocchi, le caratteristiche degli omopolimeri che lo compongono si mantengono, formando un copolimero finale che possiede così due temperature di transizione vetrosa (T_g), al contrario dei copolimeri statistici in cui vi è un'unica T_g intermedia. La conseguenza di ciò è che, a temperatura ambiente, il polistirene della fase *hard* è rigido perché si trova in stato vetroso sotto T_g , mentre la fase elastomerica è in stato gommoso, sopra la sua T_g . In questo modo i domini di polistirene vanno a formare punti di giunzione simili ai *cross-link* degli elastomeri termoindurenti. Tuttavia, a differenza di questi ultimi, la natura dei *cross-link* è di tipo fisico e non chimico. Grazie a questa struttura, a temperatura ambiente si ottiene un comportamento tipico degli elastomeri, mentre una volta riscaldata al di sopra della sua T_g , anche la fase *hard* di polistirene rammollisce risultando quindi processabile al pari di un polimero termoplastico.

Altri due copolimeri a blocchi a base stirenica molto diffusi commercialmente sono il SEBS, ovvero poli(stirene-b-etilene/butilene-b-stirene) e il SEPS, ovvero poli(stirene-b-etilene/propilene-b-stirene). Mentre SBS e SIS sono formati da una parte elastomerica il cui monomero originale possiede un doppio legame, più reattivo chimicamente, SEBS e SEPS sono composti da una gomma completamente satura. Questa caratteristica rende i primi due polimeri meno stabili dal punto di vista termico e ossidativo rispetto ai secondi. Inoltre, in *Tabella 1.2* si possono osservare i valori di peso molecolare delle fasi *soft* di questi copolimeri [25]. Essendo il modulo elastico inversamente proporzionale al peso molecolare delle catene *soft*, si può concludere i copolimeri SIS hanno modulo elastico più basso rispetto ai copolimeri SBS, che sono a loro volta meno rigidi rispetto a SEBS e SEPS.

Tabella 1.2 Valori di peso molecolare dei polimeri utilizzati in SIS, SBS e SEPS

[25]

Polimero	M _w (g/mol)
Poliisoprene (gomma naturale)	3000-8200
Polibutadiene	1800-5800
Poli(etilene-propilene)	1400-3500

Elastomeri termoplastici a base poliestere (COPE)

Gli elastomeri termoplastici a base poliestere, anche detti copoliesteri, da cui COPE, sono copolimeri a blocchi rappresentati dalla formula generale (A-B)_n. I segmenti *hard* sono composti da unità esteree a catena corta, come il polibutiltereftalato; le catene *soft* derivano da polieteri o poliesteri a lunga catena. Alle temperature di servizio, la cristallizzazione parziale dei segmenti *hard* permette la formazione dei *cross-link* fisici necessari per garantire il ritorno elastico del materiale. Alle temperature di lavorazione, invece, le parti cristalline fondono formando un unico fuso viscoso che può essere lavorato con i metodi tradizionali, come per tutti gli elastomeri termoplastici. Un successivo raffreddamento permette ai segmenti *hard* di ricristallizzare, e quindi di ridare le proprietà elastomeriche al materiale. È il rapporto tra fase *hard* e fase *soft* che determina le caratteristiche finali del materiale.

Un esempio di COPE è riportato nella *Figura 1.27*, mentre in *Figura 1.28* è mostrato un modello generale della microstruttura e della conformazione delle macromolecole tipiche di un COPE. Da questa si può osservare che la fase amorfa contiene sia segmenti *hard* non cristallizzati sia segmenti *soft*.

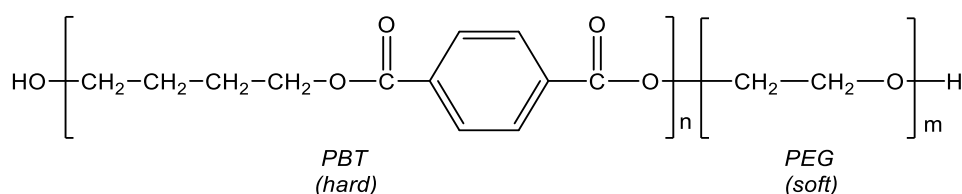


Figura 1.27 Formula di struttura del COPE formato da PBT e PEG

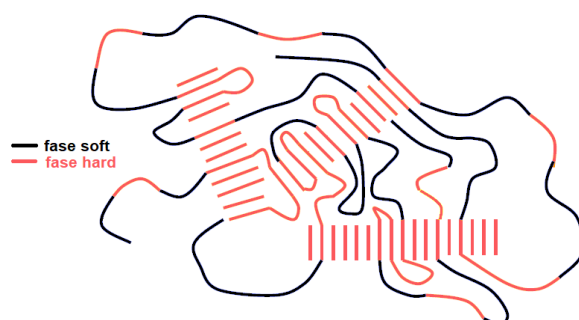


Figura 1.28 Generica struttura di un elastomero termoplastico a base poliestere

In generale, i COPE sono materiali molto interessanti quando vengono richieste buone proprietà dielettriche, elevata resistenza al *creep*, all'impatto e all'abrasione. Inoltre, essi possiedono un ampio range di temperature di servizio, fino a 150-185°C ed hanno buona resistenza chimica e ai solventi [25].

Poliuretani termoplastici (TPU)

Le proprietà elastomeriche dei TPU sono il risultato di una struttura multiblocco a fase separata. Analogamente agli altri elastomeri termoplastici, vi sono una fase *hard* e una *soft*: il riscaldamento dei TPU al di sopra della temperatura di fusione della fase *hard* ne permette la lavorazione, mentre il successivo raffreddamento consente nuovamente al materiale di ricristallizzare e riacquistare le proprietà elastomeriche.

La parte *hard* è di natura poliuretanicica e viene formata aggiungendo un “estensore di catena”, generalmente un diolo lineare a catena corta come il butandiolo, ad un diisocianato, nella maggior parte dei casi difenilmetano-4,4-diisocianato (MDI). La parte *soft* consiste di polioli a base polietere o poliestere a lunga catena, che vanno a connettere i segmenti *hard* (Figura 1.29 e Figura 1.30). Essendo incompatibili a temperatura ambiente, le due fasi sono separate, ed è proprio questa separazione di fase che dona ai TPU le tipiche proprietà di un elastomero termoplastico. L'incompatibilità è dovuta principalmente alla cristallizzazione parziale dei segmenti *hard*, come avviene nei COPE. Inoltre, tra le due fasi vi sono differenze legate al punto di fusione e alla polarità: i segmenti *hard* hanno punto di fusione e polarità maggiori rispetto a quelli *soft*.

L'entità della separazione di fase è fortemente influenzata sia dal tipo di polioli utilizzati (a base polietere o poliestere) sia dal loro peso molecolare. Avendo maggiori legami idrogeno, un TPU basato su poliesteri presenta generalmente una separazione di fase maggiore rispetto a TPU basati su polieteri. Per quanto riguarda il peso molecolare, all'aumentare di quest'ultimo, la separazione tra le due fasi migliora.

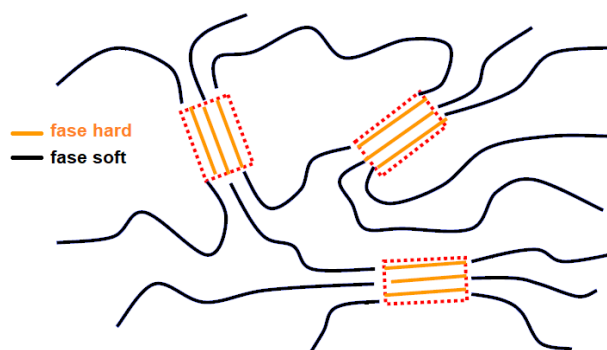


Figura 1.29 Generica distribuzione di fase *hard* e *soft* in un TPU

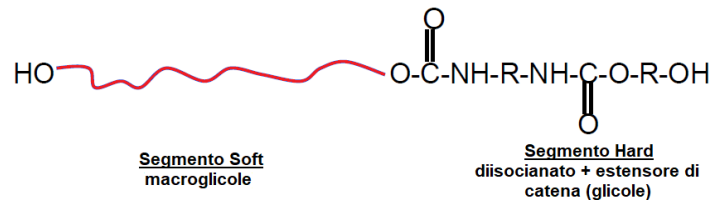


Figura 1.30 Generica struttura di un TPU

In generale, il peso molecolare dei polioli a catena lunga che formano la fase *soft* ricade tra 600 e 4000, mentre per gli estensori di catena varia tra 61 e 400 [25]. La scelta dei componenti e il loro rapporto determinano le proprietà del materiale finale, che possono variare da morbido e flessibile a più rigido. La quantità di segmenti *hard* presenti è un fattore che determina proprietà come la durezza, il modulo e il limite superiore della temperatura di utilizzo. La quantità di segmenti *soft* determina invece le proprietà elastiche, le proprietà a bassa temperatura, la resistenza ai solventi e la resistenza agli agenti atmosferici. Tipicamente, un rapporto molare poliolo:estensore di catena:diisocianato va da 1:0,5:1,5 per i TPU molto flessibili, con una durezza Shore A di 60, fino a rapporto 1:20:21 per i TPU più rigidi, con valori di Shore D oltre 70, senza l'uso di plastificanti o rinforzanti [25].

1.4 Materiali compositi per la stampa 3D

La maggior parte dei prodotti FDM viene destinata all'uso prototipale piuttosto che alla formazione di componenti funzionali, a causa delle loro limitate proprietà meccaniche. Questi svantaggi hanno portato ricercatori accademici e industriali a studiare e sviluppare nuovi materiali aventi performance migliori, al fine di soddisfare requisiti funzionali specifici per garantirne l'idoneità anche in applicazioni strutturali. Una delle principali soluzioni è lo sviluppo di materiali compositi. Infatti, l'inclusione di rinforzi selezionati nella matrice polimerica permette di ottenere un sistema con una combinazione unica di proprietà, che non sarebbe stato possibile ottenere dai singoli componenti. È tuttavia importante notare che vi è un limite di concentrazione di rinforzante che si può incorporare nella matrice polimerica. Il motivo risiede nel fatto che il filamento risultante non può essere troppo rigido, ma deve possedere una certa flessibilità per sostenere la pressione applicata durante il processo di avvolgimento nella bobina. In questo modo, inoltre, il filamento non si romperà quando verrà utilizzato nella stampante FDM.

I primi sviluppi dei materiali compositi per FDM si sono inizialmente concentrati sul miglioramento dei materiali convenzionali per FDM, come ad esempio l'ABS o il PLA.

Per soddisfare i requisiti, l'ABS è stato incorporato con vari tipi o dimensioni di particelle/fibre come grafene, fibre corte, montmorillonite e metalli. La quantità di agente di rinforzo che è stata incorporata variava tipicamente tra lo 0,2–8% in peso e il 10–40% in peso, rispettivamente per i materiali di dimensioni nanometriche e micrometriche. L'influenza della quantità di rinforzo incorporata sulle proprietà del materiale stampato FDM è stata indagata in diversi studi. Ad esempio, il lavoro di Tekinalp *et al.* [26] ha mostrato un drammatico aumento della resistenza alla trazione (fino al 115%) e del modulo (fino al 700%) dei campioni stampati 3D con ABS dopo la formulazione di un composito con fibre di carbonio (0,2-0,4 mm) al 10, 20, 30 e 40% in peso. Le immagini SEM del campione stampato fratturato hanno mostrato che le fibre di carbonio erano altamente disperse e orientate nella matrice polimerica, i vuoti tra gli estrusi costituenti il singolo *layer* (*interbead voids*) erano di dimensioni ridotte e c'era un impaccamento della struttura migliore. Sono stati tuttavia riscontrati altri problemi, come accennato in precedenza. La presenza di fibre ha infatti favorito la formazione di vuoti all'interno di ogni estruso (*intra-bead voids*), a causa della scarsa interazione interfacciale tra le fibre e la matrice. Oltre a questo, è stato difficile stampare il campione con un'elevata concentrazione di fibre di carbonio (40% in peso), in quanto provocava l'ostruzione dell'ugello. Pertanto, è stato concluso che il contenuto massimo di fibre di carbonio per ABS deve essere limitato solo al 30% in peso, al fine di ottenere le prestazioni ottimali. Un ulteriore lavoro, realizzato da Dul *et al.* [27], si è posto l'obiettivo di misurare le proprietà meccaniche di stampati 3D in ABS incorporato con grafene al 2, 4 e 8% in peso. In base ai risultati ottenuti, la presenza di grafene ha incrementato il modulo elastico, ma sono diminuiti lo sforzo a trazione massimo e l'allungamento a rottura. Dall'analisi SEM hanno concluso che è stata ottenuta una buona dispersione dei fogli di grafene, che ha contribuito significativamente all'incremento del modulo elastico.

È stato dimostrato che attraverso la tecnologia FDM si possono processare compositi costituiti da diverse matrici polimeriche, utilizzando ad esempio acido polilattico, polipropilene, poliidrossialcanoati (PHA) o poliammidi. Oltre al miglioramento delle proprietà meccaniche, l'utilizzo di altri polimeri e l'inclusione di *filler* e/o rinforzanti porta anche ad ottenere altre proprietà, come la biocompatibilità, la resistenza all'usura [28] o proprietà dielettriche [27], che li rendono adatti a specifiche applicazioni.

1.4.1 Caratteristiche dei materiali compositi

La ragione della rapida crescita nell'utilizzo e nella popolarità dei materiali compositi nel campo dell'ingegneria e delle scienze dei materiali può essere ricondotta al fatto che essi forniscono una combinazione altamente attraente di rigidità, tenacità e leggerezza. Il nome stesso indica che un materiale composito è formato da due o più materiali, che hanno in genere proprietà fisiche o chimiche significativamente diverse e che, quando combinati insieme, producono un materiale che possiede caratteristiche uniche, diverse dagli elementi costitutivi di partenza. Infatti, a differenza delle miscele e delle soluzioni solide, i componenti del materiale composito non si fondono, né si dissolvono, né perdono le loro proprietà individuali, ma combinano le loro caratteristiche e contribuiscono sinergicamente a migliorare le proprietà del prodotto finale. In un materiale composito si possono distinguere due fasi principali: il rinforzo, che è la fase discontinua, e la matrice, che è la fase continua. Queste due fasi sono distinguibili tra loro per la presenza di una netta interfaccia (Figura 1.31).

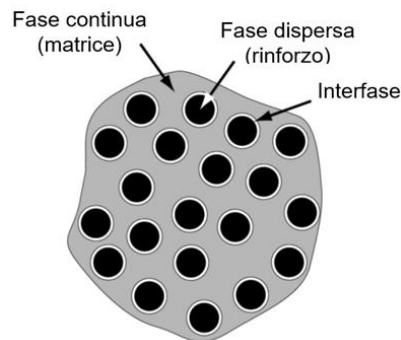


Figura 1.31 Diverse fasi di un materiale composito

La matrice può essere di natura polimerica, metallica o ceramica. Le funzioni della matrice sono molteplici, tra cui disperdere efficientemente il rinforzo al suo interno, trasferire il carico al rinforzo e proteggerlo da agenti chimici e atmosferici. Per quanto riguarda le matrici polimeriche, possono essere utilizzate sia matrici termoplastiche che termoindurenti. Le prime presentano alta resistenza a frattura e impatto, brevi tempi di lavorazione e facile riparazione per saldatura o con solventi. Hanno inoltre costi di produzione più bassi, grazie alla loro maggiore flessibilità nel processo di formatura, e possono essere riciclate. Tuttavia, esse presentano una viscosità elevata allo stato fuso e stabilità termica limitata, a differenza delle matrici termoindurenti. Nel caso di processi FDM, come già detto, vengono utilizzati polimeri termoplastici.

Il rinforzo è in genere più resistente e rigido della matrice; in questo modo, sottoponendo il materiale composito ad una sollecitazione meccanica, l'agente

rinforzante si deforma poco e fa sì che anche la matrice nelle sue vicinanze si deformi meno rispetto a se esso non ci fosse (*Figura 1.32a e Figura 1.32b*).

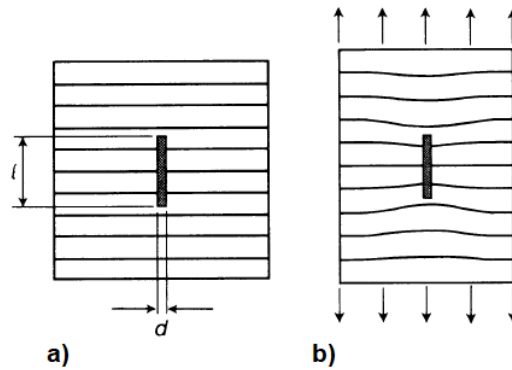


Figura 1.32 Matrice polimerica con particella rinforzante cilindrica (a) che viene sottoposta a trazione lungo l'asse del rinforzo (b)

Questo fenomeno è massimizzato quando rinforzo e matrice sono perfettamente legati. Per questo motivo, oltre ad una maggior rigidità, un rinforzante deve essere compatibile con la matrice, e quindi possedere dimensioni, forma e caratteristiche chimiche superficiali tali da offrire interazioni ottimali all'interfaccia. Un parametro importante per individuare l'efficacia del rinforzo è il rapporto Superficie/Volume del rinforzante utilizzato, che è collegato all'area interfacciale e deve quindi essere il più elevato possibile. Come si può osservare dalla *Figura 1.33*, tra le diverse geometrie utilizzabili, rinforzi fibrosi e lamellari sono le tipologie che offrono un maggiore rapporto Superficie/Volume, in netto contrasto con la geometria sferica, la peggiore nel massimizzare l'interfaccia.

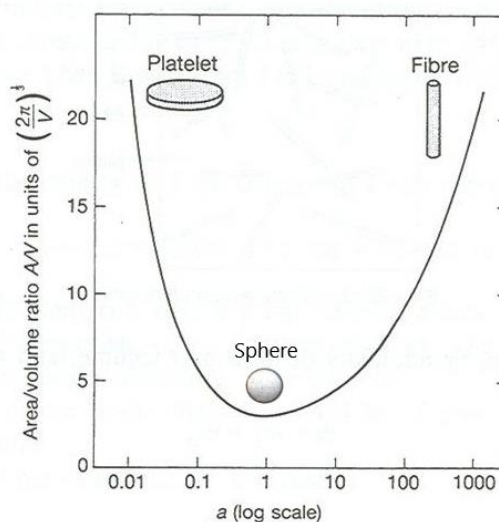
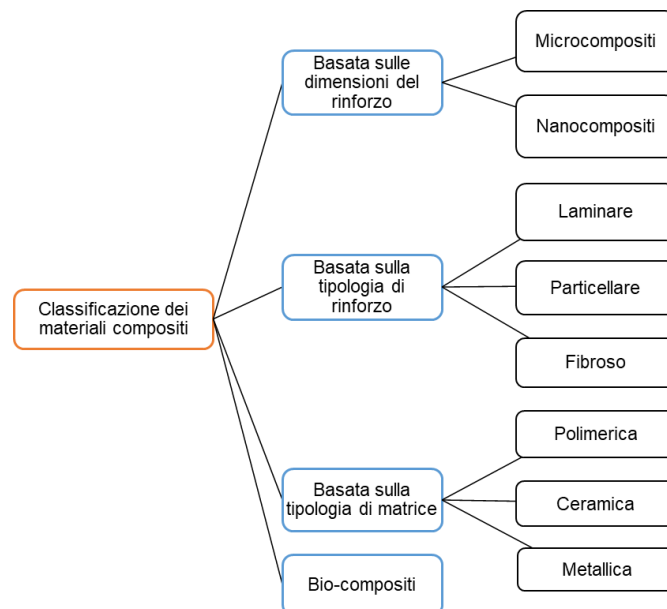


Figura 1.33 Rapporto Area superficiale/Volume rispetto al rapporto lunghezza/diametro (aspect ratio) delle diverse geometrie di rinforzo: fibroso, sferico e lamellare

Come accennato precedentemente, un ulteriore aspetto rilevante per avere un rinforzo efficace è che vi sia una buona adesione tra il rinforzante e la matrice polimerica. Infatti, se lo sforzo di taglio all'interfaccia rinforzo-matrice supera la forza di coesione tra le due fasi, si ha uno slittamento del rinforzo sulla matrice, con la conseguenza che lo stress non viene più trasferito in maniera efficiente al rinforzo. Per questo motivo, i rinforzanti utilizzati nei materiali compositi vengono spesso trattati superficialmente. Il trattamento prevede la funzionalizzazione con gruppi detti agenti accoppianti, in grado di formare legami covalenti con la matrice, così da migliorare l'adesione e la qualità della dispersione, diminuendo la percentuale di vuoti. Un esempio è la silanizzazione, un trattamento che si effettua sulle fibre di vetro, che vengono funzionalizzate con silani organo-funzionali. Questi gruppi riducono la natura idrofila delle fibre e ne migliorano così la compatibilità con la matrice polimerica.

Infine, ulteriori costituenti dei materiali compositi possono essere i *fillers*, riempitivi che migliorano in genere la stabilità dimensionale ma che vengono incorporati con il principale scopo di diminuire i costi del materiale finale.

Vi sono diversi criteri in base ai quali classificare i materiali compositi. Una panoramica delle diverse classificazioni è mostrata nello *Schema 1.1*.



Schema 1.1 Classificazione dei materiali compositi [29]

Una comune classificazione dei materiali compositi viene effettuata in base al tipo di rinforzante utilizzato; vi sono i compositi particellari, i compositi lamellari e i compositi fibrorinforzati, che si distinguono a loro volta in compositi a fibre discontinue (corte), o

a fibre continue (lunghe). In *Figura 1.34a, b e c* sono mostrate tre diverse strutture dei rinforzanti.

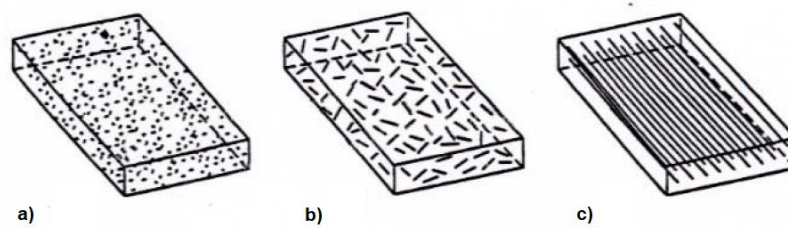


Figura 1.34 Tipologia di rinforzo a particelle disperse (a); a fibre corte disperse (b); a fibre lunghe allineate (c)

A seconda dello scopo per cui vengono inserite, le particelle utilizzate nei compositi particellari possono essere definite riempitivi o veri e propri rinforzanti. Se vengono aggiunte come riempitivi, vengono incorporate sottoforma di polvere in quantità elevate (anche fino all'80% in volume). Svolgono così il vero e proprio ruolo dei *fillers*, aumentando la stabilità dimensionale del materiale e diminuendone i costi, ma non migliorando le proprietà meccaniche. Al contrario, le particelle utilizzate come rinforzanti hanno l'effettivo scopo di migliorare le proprietà meccaniche e termiche del composito. In generale, i rinforzanti particellari vengono disposti in modo casuale nella matrice e donano al materiale proprietà isotrope. Il miglioramento delle proprietà ottenibile non è molto elevato se confrontato con i compositi fibrorinforzati, soprattutto per quanto riguarda la resistenza.

Una delle cariche più comunemente utilizzate è il carbonato di calcio (CaCO_3), che viene solitamente aggiunto sottoforma di granuli di dimensioni comprese tra 3 e 15 μm . Questa carica presenta diversi vantaggi, tra cui assenza di tossicità, basso costo e, essendo bianco, non interferisce con i coloranti. In genere, all'aumentare della concentrazione di CaCO_3 aumenta il modulo, ma diminuiscono lo sforzo a rottura e la tenacità del materiale. Altre particelle molto utilizzate sono le microsfele di vetro, che si possono trovare in commercio come sfere cave oppure piene; le prime impartiscono al manufatto maggiore leggerezza e resistenza a compressione, le seconde conferiscono una buona resistenza all'abrasione. Ulteriore particella possibile è il *carbon black*, una miscela di policiclici aromatici condensati che vengono ottenuti per combustione di idrocarburi a circa 800-900°C, in difetto di ossigeno. Da questo processo si formano particelle porose, che permettono una maggiore adesione alla matrice e la formazione di legami chimici tra il polimero e i gruppi funzionali presenti

sulla superficie della particella. Questa caratteristica è molto importante per dare un rinforzo efficace, e quindi miglioramenti effettivi delle proprietà meccaniche e termiche del materiale. Altre proprietà che il *carbon black* dona al materiale sono una buona resistenza all'abrasione e ai raggi UV. In base alla proprietà ricercata vi sono molte altre tipologie di particelle che si possono utilizzare, tra cui particelle metalliche, particelle di gomma, grafite ecc.

I compositi lamellari possono essere formulati con rinforzanti di origine minerale come talco, mica e argilla. Queste tipologie di rinforzo possiedono una struttura cristallina laminare, con dimensioni di 10-100 μm di estensione contro 1-5 μm di spessore, formata da strati di silice contenenti ossidi di magnesio, di alluminio e di potassio. Essendo gli strati di silice legati tra loro da forze deboli, le macromolecole polimeriche allo stato fuso sono in grado di inserirsi tra essi, andando a dare un composito strutturato lamellare, che può essere di tipo intercalato o esfoliato. In *Figura 1.35a* e *Figura 1.35b* viene mostrata la differenza tra le due tipologie di struttura: mentre in un composito intercalato le macromolecole si trovano tra monostrati di rinforzo e sono quindi più bloccate, in un composito esfoliato le lamelle del rinforzo sono completamente separate e disperse nella matrice polimerica.

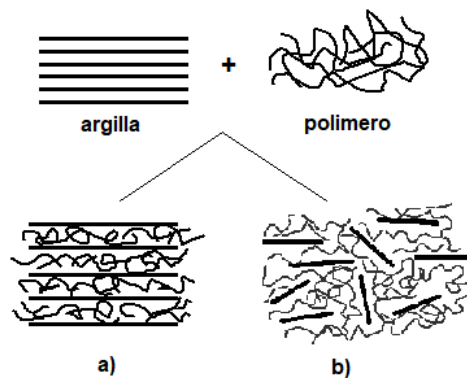


Figura 1.35 Rappresentazione schematica di rinforzo lamellare con formazione di compositi intercalati (a) ed esfoliati (b)

Nonostante sia di tipo anisotropo, il rinforzo che si ottiene è molto efficace, grazie all'elevata area interfacciale che si crea tra i vari strati. Inoltre, le catene macromolecolari che si trovano tra le lamelle di rinforzante presentano una mobilità rotazionale e traslazionale ridotte, il che comporta un aumento della rigidità del sistema e, quindi, della temperatura di transizione vetrosa. In questo modo il campo di utilizzo del polimero viene esteso a temperature superiori rispetto al polimero originario. Un esempio di rinforzante di tipo lamellare è la montmorillonite (MMT), un'argilla molto

utilizzata, caratterizzata da strati di alluminio ottaedrico compresi tra due strati di silicio tetraedrico.

Le fibre sono un'ulteriore struttura di rinforzo molto utilizzata ed efficiente. A parità di area superficiale su cui viene applicato lo sforzo, le fibre possiedono una rigidità maggiore dell'acciaio, il che le rende molto interessanti per l'impiego nei materiali compositi. È importante osservare che, a seconda delle dimensioni, le fibre possono essere distinte in discontinue (corte) e continue (lunghe). Le prime, con diametro di 1-10 μm , e lunghezza di 10-100 μm , possono essere disposte nella matrice sia in modo casuale, dando al materiale proprietà isotrope, sia orientato, conferendo proprietà anisotrope. Le fibre lunghe si dispongono invece sempre allineate fra loro: in questo modo conferiscono resistenza elevata solo nella direzione delle fibre, mentre in tutte le altre direzioni la resistenza rimane molto bassa. Le fibre più comunemente usate nei materiali compositi sintetici sono le fibre di vetro, di carbonio e di polimeri orientati.

Le fibre di vetro sono composte da silice e ossidi di altri elementi, come Ca, Al, Br e Mg. In base alla composizione, esse si dividono in fibre di vetro E e di vetro S. Queste ultime hanno un maggior contenuto in silice, costano di più e conferiscono modulo e resistenza maggiori rispetto al vetro E. Il processo di produzione delle fibre di vetro consiste in un'estrusione ad alta velocità del vetro fuso, con contemporaneo stiramento fino a solidificazione. È necessario che il raffreddamento al di sotto della temperatura di transizione vetrosa sia veloce, al fine di evitare la formazione di cristalli. In questo modo, le fibre risultano totalmente amorfe. I vantaggi principali delle fibre di vetro risiedono nei costi bassi, nella trasparenza dovuta alla struttura amorfa, che fa sì che il rinforzo non incida sulla colorazione del manufatto finale, e nelle ottime proprietà isolanti sia termiche sia elettriche. Al contrario, i principali limiti sono dovuti alla loro suscettibilità al danneggiamento superficiale, dovuta al fatto che l'umidità va a solubilizzare alcuni ossidi presenti. Oltre a questo, rispetto alle fibre di carbonio e polimeriche, le fibre di vetro possiedono la più elevata densità e danno anche un più scarso miglioramento delle proprietà meccaniche.

Le fibre di carbonio hanno un costo maggiore, ma migliori proprietà meccaniche. La loro struttura è altamente anisotropa, formata da anelli policiclici aromatici condensati, disposti in forma multi laminare sull'asse della fibra (*Figura 1.36*). Esse sono quindi orientate in una direzione, in cui manifestano elevata rigidità. Oltre a questo, l'orientazione della struttura dona alle fibre di carbonio elevate conducibilità elettrica e

termica ed un coefficiente di espansione termica negativo [30], che le rendono ideali per applicazioni nei settori aerospaziale, elettronico e automotive. Ulteriori vantaggi legati all'utilizzo delle fibre di carbonio come rinforzanti risiedono nella loro elevata inerzia chimica e nella stabilità dimensionale. A differenza delle fibre di vetro, le fibre di carbonio sono di colore nero, e vanno quindi a influenzare il colore del manufatto finale.

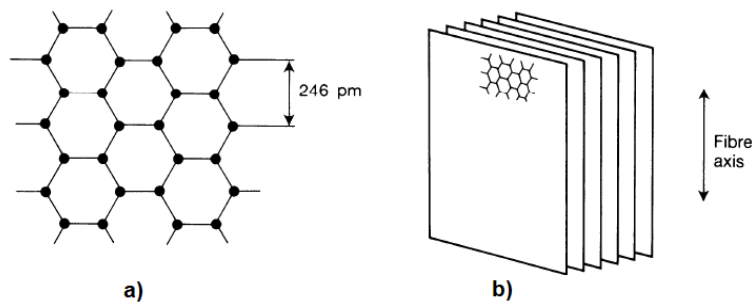


Figura 1.36 Fibra di carbonio: struttura (a) e orientamento (b)

Il processo per ottenere le fibre di carbonio è la pirolisi di polimeri come il poliacrilonitrile (PAN) o poliammidi aromatiche. In funzione della temperatura a cui viene condotta la pirolisi si possono ottenere le fibre ad alto modulo ($T_{\text{processo}} = 2400\text{-}2800^{\circ}\text{C}$) e le fibre ad alta resistenza ($T_{\text{processo}} = 1400\text{-}1800^{\circ}\text{C}$).

Vi sono, infine, le fibre di polimeri orientati. Tra queste sono molto utilizzate le fibre aramidiche, come il Kevlar e il Nomex, poliammidi aromatiche altamente cristalline, che si ottengono tramite filatura e stiratura da una soluzione concentrata di acido solforico. In questo modo le molecole risultano tutte orientate lungo la direzione dello stiramento dando, come nelle fibre di carbonio, elevata resistenza meccanica ed elevato modulo a trazione lungo l'asse delle fibre. Caratteristiche principali delle fibre aramidiche sono buona stabilità termica, elevata resistenza all'impatto, alla fiamma e un ottimo modulo, leggermente inferiore rispetto a quello delle fibre di carbonio. In generale, le fibre polimeriche presentano una tenacità maggiore rispetto alle fibre di vetro e carbonio, perché possiedono anche un campo plastico. In *Figura 1.37* vengono mostrate le curve stress-strain delle diverse fibre presentate, in cui si confrontano i moduli a trazione.

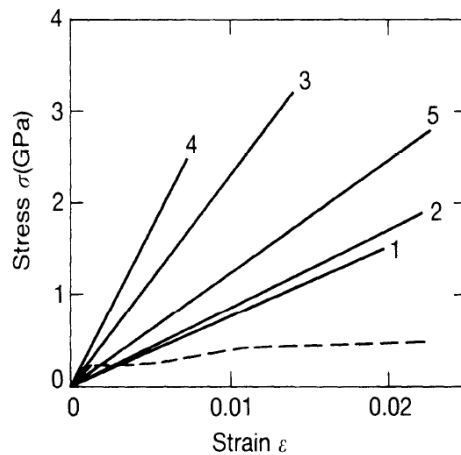


Figura 1.37 Confronto dei moduli tra fibre di vetro E (—1), di vetro S (—2), di carbonio ad alta resistenza (—3), di carbonio ad alto modulo (—4), di Kevlar (—5) e di acciaio dolce (---)

1.4.2 Nanocompositi polimerici

I nanocompositi rappresentano una classe di materiali compositi a matrice polimerica in cui almeno una delle fasi ha dimensioni nell'ordine di grandezza del nanometro (10^{-9} m). I nanocompositi sono più vantaggiosi dei compositi convenzionali sotto molteplici aspetti. Un primo grande vantaggio deriva dalle loro dimensioni nanometriche: avendo un'area superficiale notevolmente più elevata rispetto alla controparte macrodimensionale, un rinforzante nanometrico interagisce efficacemente con la matrice anche a concentrazioni molto basse. Di conseguenza, il miglioramento delle proprietà in un nanocomposito può essere ottenuto mediante l'aggiunta di piccole quantità di rinforzante nanometrico rispetto ai compositi convenzionali, che richiedono invece una più elevata concentrazione di rinforzante per migliorare le proprietà. Oltre a ciò, a causa dell'aggiunta di una piccola percentuale di rinforzante nanometrico, i nanocompositi sono molto più leggeri rispetto ai compositi convenzionali e mantengono in larga misura la chiarezza ottica. Per questi motivi, i nanocompositi stanno attirando una crescente attenzione a livello commerciale.

A seconda di quante dimensioni del rinforzante sono dell'ordine del nanometro, si possono distinguere tre tipi di nanocompositi [31]:

- Rinforzanti nanometrici 1D, che hanno una dimensione nella nanoscala. In questa categoria si trovano i *nanoplatelets*, *nanoclays* e i *nanosheets*. Un esempio sono i silicati lamellari.

- Rinforzanti nanometrici 2D, che hanno due dimensioni nella nanoscala. In questa categoria rientrano le nanofibre, i nanotubi e i *whiskers*. Un esempio di materiali 2D sono i nanotubi di carbonio.
- Rinforzanti nanometrici 3D, che hanno tutte e tre le dimensioni nella nanoscala. Tra queste si trovano le nanoparticelle sferiche e i nanogranuli.

I nanocompositi polimerici a base grafene hanno struttura simile a quella largamente studiata dei silicati lamellari, ed è quindi possibile estendere la terminologia anche a questo tipo di materiali [32].

1.4.3 Grafene

La storia del grafene inizia nel 1859, quando Sir Benjamin Collins Brodie descrisse la struttura altamente lamellare dell'ossido di grafite termicamente ridotto. Successivamente, nel 1947, P.R: Wallace cominciò a considerare l'esistenza teorica del grafene, e l'arrivo della microscopia elettronica l'anno successivo permise di osservare le prime immagini della grafite a pochi strati. Da allora, ci si pose l'obiettivo di "isolare il grafene". Nel 2004, il Prof. Andre Geim e il Prof. Constantin Novoselov furono in grado di isolare gli strati di grafene dalla grafite per la prima volta, vincendo il premio Nobel nel 2010.

Struttura del grafene

Il grafene è un composto aromatico formato da atomi di carbonio disposti in un reticolo cristallino bidimensionale a rete esagonale (*Figura 1.38a*). Ogni atomo di carbonio nel reticolo si trova nello stato di ibridazione sp^2 , tramite la combinazione degli orbitali s , $2p_x$ e $2p_y$, per dare i legami σ nel piano, mentre l'orbitale $2p_z$ si trova perpendicolare al piano, conferendo al grafene la sua aromaticità (*Figura 1.38b*). La presenza dell'orbitale $2p_z$ permette inoltre la formazione di legami covalenti π tra più strati di grafene. L'insieme di questi, uno sopra l'altro, dà luogo alla grafite, una delle forme allotropiche del carbonio più comuni.

La lunghezza del legame C-C nel foglio di grafene è di circa 0,142 nm, a prova del fatto che i legami σ che si formano sono molto forti, con un'energia di circa 524 KJ/mol. Al contrario, deboli forze di van der Waals caratterizzano i legami che si formano tra i diversi fogli di grafene, la cui energia di legame risulta essere circa 1/100 rispetto al legame σ nel piano e la distanza tra un foglio e l'altro di 0,335 nm.

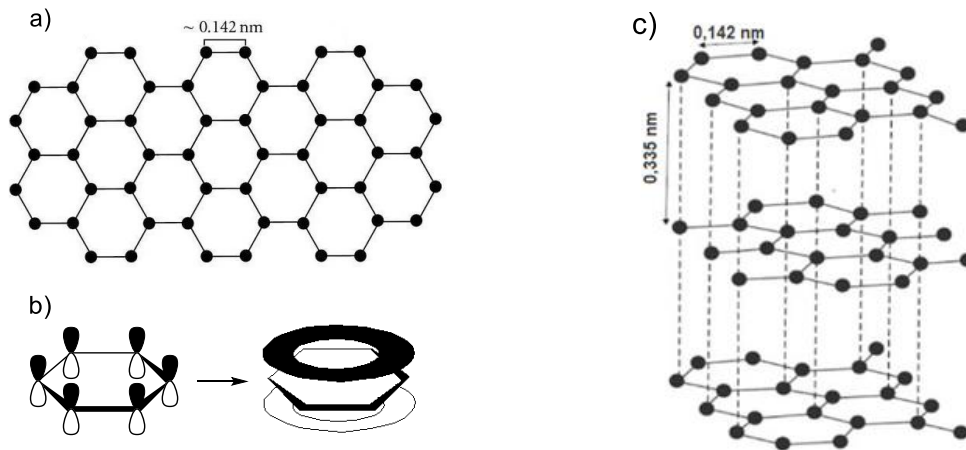


Figura 1.38. Struttura a nido d'ape del grafene (a); orbitali $2p_z$ perpendicolari al piano di grafene (b); struttura della grafite (c)

Sintesi del grafene

Il grafene può essere ottenuto mediante diverse tecniche di sintesi, che possono essere suddivise in *top-down* e *bottom-up*.

I metodi *top-down* si basano sulla separazione dei vari fogli di grafene, andando a vincere le deboli forze di van der Waals che li tengono uniti. La difficoltà di questi metodi consiste nel riuscire a separare gli strati senza danneggiarli e prevenire inoltre la loro ri-agglomerazione una volta divisi. Per questi motivi, i metodi *top-down* soffrono di basse rese e necessitano di numerosi step.

Il metodo *top-down* più semplice è lo *scotch tape-method*, o esfoliazione meccanica, in cui la grafite viene esfoliata con un nastro adesivo. La scissione ripetuta produce grafene mono-, bi- e multistrato, che può essere identificato tramite microscopia elettronica. È un metodo lento e laborioso, ma permette di ottenere grafene di alta qualità.

Un'ulteriore via di sintesi è l'esfoliazione dell'ossido di grafite, un materiale ottenuto per ossidazione della grafite con acidi concentrati e forti ossidanti. La struttura dell'ossido di grafite è rappresentata secondo il modello di Lerf-Klinowski come una struttura stratificata con gruppi idrossilici ed epossidici nei piani, e gruppi carbossilici e carbonilici ai bordi di ogni strato (Figura 1.39). Il processo di esfoliazione dell'ossido di grafite avviene tramite trattamento termico o per sonicazione in acqua: le molecole di acqua si interpongono tra i piani della grafite ossidata e ne provocano così l'esfoliazione in strati di ossido di grafene (GO). Al fine di ottenere grafene, è necessario sottoporre poi l'ossido a riduzione, per mezzo di metodi termici o chimici. Il

prodotto finale è grafene ossido ridotto (rGO), che si differenzia dal grafene puro per la presenza di difetti nei *layer* (Figura 1.40).

Infine, un'altra tecnica *top-down* ottiene l'esfoliazione della grafite tramite intercalazione tra gli strati grafenici da parte di molecole di solvente o di tensioattivo, mediante sonicazione.

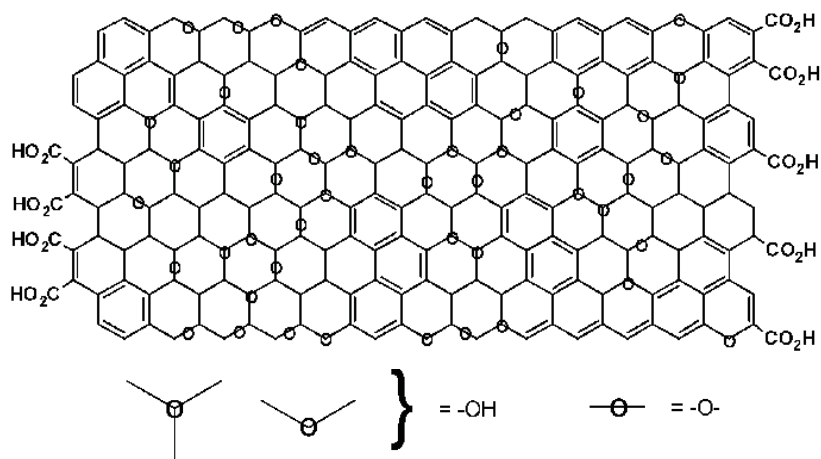


Figura 1.39 Struttura dell'ossido di grafite

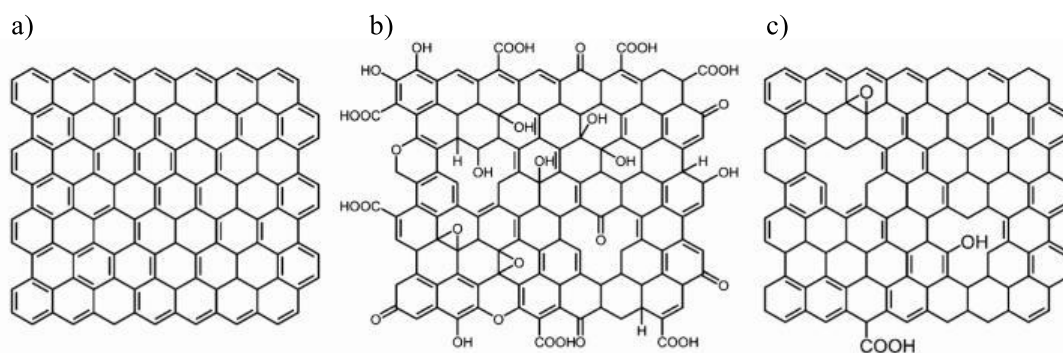


Figura 1.40 Confronto tra (a) grafene, (b) grafene ossido e (c) grafene ossido ridotto

L'approccio *bottom-up* permette di ottenere fogli di grafene di aree più grandi (ordine di cm²/m) rispetto ai metodi *top-down*, che danno film al massimo nell'ordine di micrometri/millimetri. I processi *bottom-up* sono semplici, tuttavia il materiale prodotto contiene più spesso difetti rispetto al grafene ottenuto con tecniche *top-down*.

Un primo metodo *bottom-up* per formare il grafene avviene tramite crescita epitassiale su carburo di silicio (SiC). Il processo prevede che venga indotta la sublimazione preferenziale del Si, che desorbe dalla superficie di SiC, e la successiva grafitizzazione degli atomi di carbonio rimanenti in eccesso. L'induzione di questo meccanismo può essere effettuata per decomposizione termica dei cristalli di SiC utilizzando alte temperature (circa 1300°C) e ultra alto vuoto (UHV, 10⁻⁶ torr); oppure può avvenire per

pulsed electron irradiation. Approssimativamente, per tre *bilayers* di SiC che decompongono si forma uno strato di grafene.

Un'ulteriore tecnica *bottom-up* è la *Chemical Vapour Deposition* (CVD), che si basa sulla decomposizione termica di molecole gassose contenenti carbonio. La pirolisi ad alte temperature di un idrocarburo gassoso viene catalizzata da una superficie metallica, provocando la diffusione di carbonio sulla superficie metallica stessa. La crescita del grafene può avvenire in modo da formare un singolo strato di grafene, che ricopre così il metallo; oppure, può avvenire una segregazione della superficie metallica con conseguente formazione di più strati di grafene. A seconda della solubilità del carbonio nel metallo scelto può prevalere maggiormente una delle due modalità di crescita.

Proprietà del grafene

In virtù della sua struttura, il grafene mostra proprietà meccaniche, termiche, elettriche ed ottiche uniche. È conosciuto come il materiale 2D più resistente, molto più duro dell'acciaio o del diamante a parità di dimensioni: presenta una resistenza a trazione di oltre 1,0 TPa [33]. Inoltre, è uno dei materiali più sottili con un'elevata superficie, considerando che un singolo strato ha lo spessore di un atomo di carbonio (circa 0,34 nm) e un'area superficiale di 2630 m²/g [34]. Oltre all'elevata durezza, ogni foglio di grafene presenta notevole flessibilità. Infatti, il grafene è il cristallo più estendibile poiché può raggiungere deformazioni fino a 20% senza arrivare a rottura [35]. Ulteriore importante proprietà è la sua conducibilità elettrica, decisamente superiore rispetto agli altri materiali a temperatura ambiente. Questa proprietà è garantita dalla sua peculiare struttura: come visto in precedenza, ogni atomo di carbonio presenta quattro elettroni di legame, uno dei quali si trova nell'orbitale 2p_z (perpendicolare al piano). Essendo questo elettrone in grado di muoversi quasi liberamente nel piano 2D, esso permette una conduzione elettrica superiore rispetto ai conduttori classici, in cui gli elettroni tendono a dissipare la propria energia sotto forma di calore poiché collidono con gli atomi del materiale stesso. Il grafene è inoltre un conduttore termico perfetto, in quanto presenta una conducibilità termica superiore ai nanotubi, alla grafite e al diamante (oltre 5000 W/m·K [36]) e conduce calore in tutte le direzioni. Infine, ha un coefficiente di espansione termico negativo e possiede una trasmittanza del 97% circa ed è, quindi, un materiale trasparente.

1.4.4 Tecniche di preparazione dei nanocompositi polimerici a base grafene

L'ossidazione chimica della grafite in ossido di grafite ha offerto un facile percorso per ottenere ossido di grafene in grande quantità, che può essere successivamente ridotto chimicamente o termicamente in grafene (*Paragrafo 1.4.3_Sintesi del grafene*). La produzione in serie di GO e RGO ha offerto così l'opportunità di esplorare l'utilizzo di questa struttura 2D di carbonio per formulare materiali compositi con matrici polimeriche.

Una delle più grandi sfide incontrate nella formulazione di questi nanocompositi è ottenere la dispersione uniforme e omogenea del rinforzante nanometrico nella matrice, in quanto i *nanofiller* hanno la tendenza ad aggregare e formare dei *cluster* micrometrici, il che ne limita fortemente la dispersione e quindi indebolisce le proprietà finali del nanocomposito. I ricercatori hanno provato diverse strade per disperdere uniformemente e omogeneamente i *nanofiller* di grafene nelle matrici polimeriche: attraverso reazioni chimiche, reazioni di polimerizzazione o anche attraverso modificazioni superficiali del rinforzante [37]. In generale, le più comuni strategie di sintesi dei nanocompositi polimerici a base grafene sono le seguenti:

- *Solution blending*
- *Melt blending*
- Polimerizzazione in situ

Solution blending

Questa tecnica è la più utilizzata, a condizione che il polimero sia facilmente solubile nei più comuni solventi acquosi e organici, come acqua, acetone, dimetilformammide, cloroformio, DMC e toluene. Il processo prevede che il polimero venga solubilizzato in un solvente adatto e venga successivamente miscelato con la dispersione di grafene preparata nello stesso solvente. Per omogeneizzare la dispersione dei nanofogli di grafene nel polimero si può ricorrere alla sonicazione, facendo attenzione a non aumentare eccessivamente il tempo di esposizione ad elevate potenze, in quanto potrebbero indurre la formazione di difetti nella carica, dannosi per le proprietà finali del composito. Inoltre, può essere utile funzionalizzare il rinforzante per aiutare la sua dispersione nei solventi. Durante la miscelazione il polimero ricopre la superficie di ciascun foglio di grafene e, una volta rimosso il solvente, li va ad interconnettere l'uno con l'altro (*Figura 1.41*). È importante che l'evaporazione del solvente avvenga in tempi

ristretti poiché, se questo fenomeno avviene lentamente, i fogli di grafene tendono ad agglomerarsi.

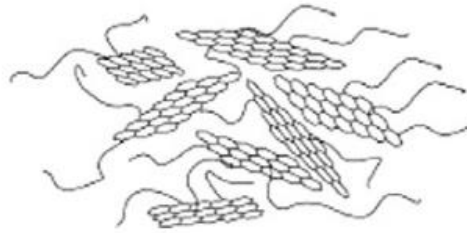


Figura 1.41 Generica struttura del nanocomposito polimero-grafene a seguito di *solution blending*

Melt mixing

Questo metodo utilizza elevate temperature per fondere il polimero ed elevati sforzi di taglio per disperdere la fase rinforzante nella matrice polimerica, ed è quindi adatto solo per polimeri termoplastici. A differenza del processo di *solution blending*, in questa tecnica non vengono utilizzati solventi tossici. Tuttavia, risulta essere meno efficace nell'ottenere una buona dispersione dei fogli di grafene, a causa dell'elevata viscosità in cui si trova il polimero in assenza di solvente e della tendenza del grafene a formare aggregati.

Polimerizzazione in situ

Questa tecnica consiste nel disperdere i *nanofiller* nel monomero per poi procedere con la polimerizzazione dello stesso. Come il metodo di *solution blending*, la funzionalizzazione dei fogli di grafene può migliorare la loro dispersione iniziale nel monomero liquido e quindi dare una distribuzione più omogenea nel composito finale. Attraverso diverse reazioni di condensazione, questa tecnica permette la formazione di legami covalenti tra la matrice polimerica e i fogli di grafene funzionalizzati (Figura 1.42)

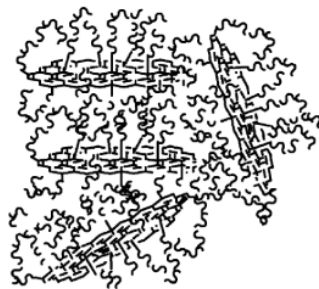


Figura 1.42 Generica struttura del nanocomposito polimero-grafene a seguito della polimerizzazione in situ con formazione di legami covalenti

2. OBIETTIVI DELLA TESI

Attualmente, i principali limiti della Fused Deposition Modeling (FDM) risiedono nella qualità inferiore e nelle basse proprietà meccaniche dei manufatti, se comparate a quelle di oggetti creati con tecnologie convenzionali. Questi svantaggi hanno portato ricercatori accademici e industriali a studiare nuovi materiali da processare tramite FDM che avessero performance migliori. Una delle soluzioni proposte è stata lo sviluppo di materiali compositi. In particolare, negli ultimi anni, i nano-rinforzanti hanno attirato l'attenzione della ricerca grazie alla possibilità che danno di migliorare le proprietà della matrice utilizzandone solo una piccola quantità. Tra i diversi tipi di nanorinforzo, l'interesse per il grafene sta continuamente crescendo grazie alle eccellenti proprietà meccaniche, termiche e chimiche esibite da questo nanomateriale. Infatti, l'elevata area superficiale ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) [34], l'eccellente conduttività termica ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [36], il modulo di Young di 1 TPa [33] e la stabilità chimica lo rendono un materiale estremamente attraente per l'impiego nella formulazione di nanocompositi per FDM. Il presente elaborato si colloca in questo contesto, e si inserisce all'interno di un progetto di ricerca volto alla preparazione e allo studio di nanocompositi a base di TPU rinforzato con grafene processabili tramite FDM. A questo proposito, in un precedente lavoro di tesi [38] è stato condotto uno studio preliminare su un nanocomposito a base di un TPU commerciale a durezza Shore A 63 rinforzato con grafene (500 ppm), preparato tramite *solution blending*. Tenendo conto della bassa concentrazione di grafene utilizzata, i risultati ottenuti in termini di proprietà termomeccaniche sono stati incoraggianti. A seguito di questo progetto, il presente lavoro di tesi si pone l'obiettivo di preparare nuovi nanocompositi partendo dallo stesso TPU commerciale (Elastollan® C 60 A HPM, da noi denominato TPU60) con diverse quantità di grafene (250 ppm, 1000 ppm e 10000 ppm) e di studiarne le proprietà. Con questo obiettivo, è stato innanzitutto perfezionato il processo di produzione dei nanocompositi, ed è stata valutata l'influenza di quest'ultimo sulle proprietà termiche della matrice di partenza. Allo stesso modo, a seguito del processo di estrusione e di stampa FDM, sono state indagate le proprietà termiche dei materiali tramite analisi DSC e TGA. Infine, i provini stampati sono stati sottoposti ad ulteriore caratterizzazione termica (misura del C_p), meccanica (DMA e prova di trazione) e morfologica (SEM e microscopia ottica), al fine di valutare gli effetti delle diverse quantità di grafene prese in analisi.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Caratterizzazione preliminare della matrice termoplastica

Come spiegato nel *Paragrafo 1.3.2*, un generico poliuretano termoplastico è composto da una fase *hard* poliuretanic, sintetizzata a partire da un diisocianato ed un diolo a catena corta (estensore di catena); e una fase *soft*, costituita da un diolo a catena lunga che può essere a base poliesteri o a base polietere.

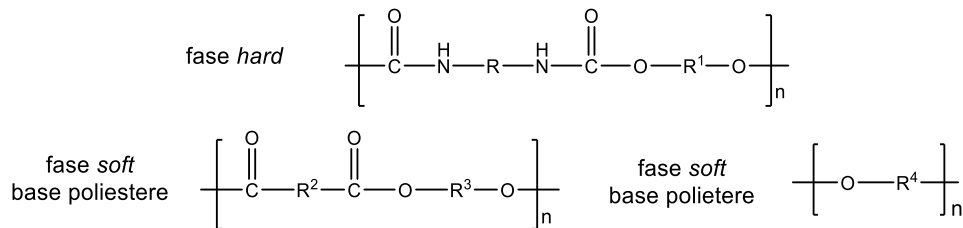


Figura 3.1 Generiche formule di struttura dei componenti di un TPU a base polietere o poliesteri

Allo scopo di verificare la composizione del TPU commerciale di partenza, TPU60 è stato analizzato mediante spettroscopia FT-IR in modalità ATR.

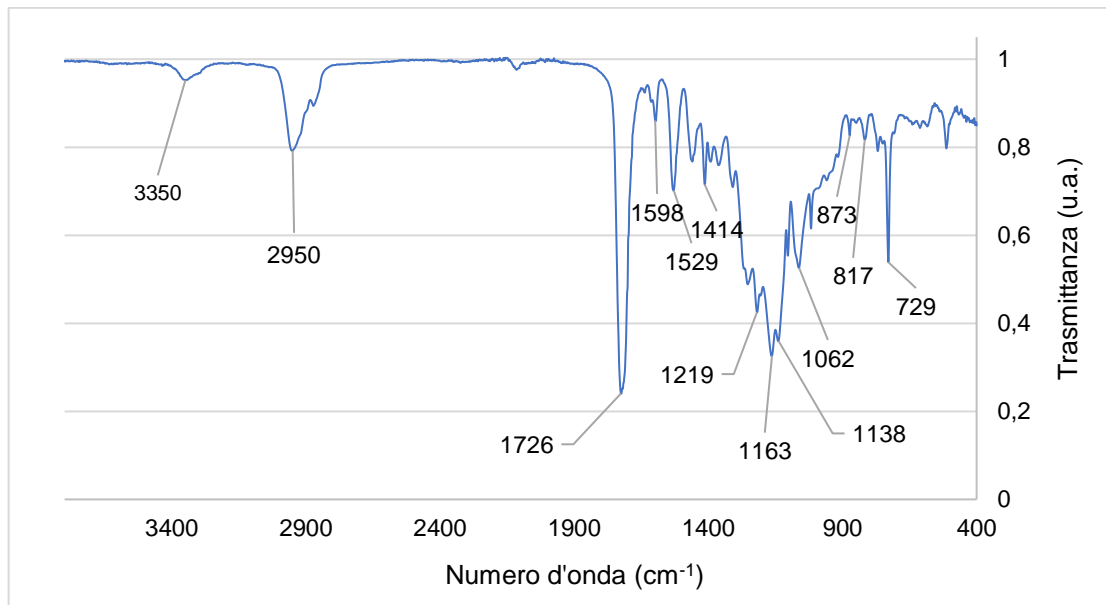


Figura 3.2 Spettro ATR di TPU60

Lo spettro ottenuto (*Figura 3.2*), conferma che il polimero analizzato è un poliuretano termoplastico. Ad evidenza di ciò, si notano la banda allargata a 3350 cm⁻¹ e la banda a 1529 cm⁻¹, relative rispettivamente allo *stretching* e al *bending* del legame N-H presente nel gruppo poliuretanic. I segnali a 1219, 1163, 1138 e 1062 cm⁻¹ sono caratteristici dello *stretching* del gruppo estereo (vibrazioni C—C(=O)—O e O—C—C), grazie ai quali si può affermare che il poliolo utilizzato per la formazione della fase *soft*

del poliuretano termoplastico è a base di poliestere e non polietere. Inoltre, come noto in letteratura [39], il segnale a 1726 cm^{-1} è relativo al C=O estereo, che nasconde l'assorbimento del C=O uretanico che avviene a numeri d'onda inferiori ($\approx 1700\text{ cm}^{-1}$). Infatti, si osserva che il segnale a 1726 cm^{-1} non è simmetrico.

La caratterizzazione termica del materiale di partenza è stata effettuata analizzando i pellet tramite Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC).

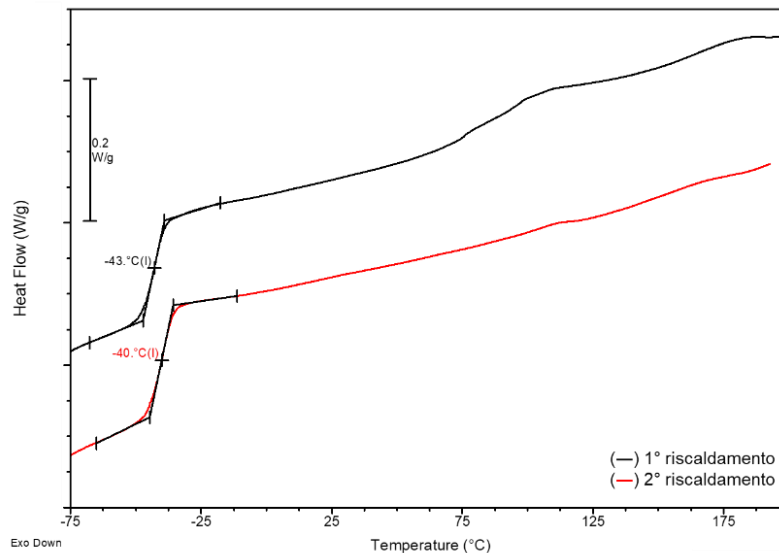


Figura 3.3 Termogramma DSC del primo (—) e del secondo (—) ciclo di riscaldamento di TPU60

I termogrammi DSC in I e II riscaldamento riportati in *Figura 3.3* mostrano una netta transizione a gradino intorno ai -40°C , attribuibile alla temperatura di transizione vetrosa (T_g) della fase amorfa del segmento *soft* del materiale.

A temperature elevate durante il primo riscaldamento sono osservabili deboli transizioni endotermiche, assenti nel secondo; questo evidenzia che il TPU analizzato è un polimero prevalentemente amorfo, in cui quindi anche la fase *hard* possiede un grado di cristallinità molto basso, se non nullo.

3.2 Caratterizzazione preliminare del nanorinforzo

La spettroscopia Raman è una tecnica di analisi non distruttiva e molto utile per determinare la tipologia e la qualità del grafene, così come la sua struttura multistrato (mono-, bi-, tri- o multi-*layer*). Il grafene possiede infatti tre picchi Raman caratteristici: il picco D a $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, il picco G a $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ e il picco 2D a $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$. È importante osservare che il picco D si presenta solamente quando il grafene analizzato possiede difetti (es. difetti puntuali o bordi) perché, se questi non ci fossero, la sua

simmetria non sarebbe attiva al Raman. In generale, tutte e tre le bande sono sensibili alla natura fisica e chimica del grafene preso in analisi: la posizione dei picchi e la forma delle bande dipendono dallo spessore e dal livello di *doping* del grafene.

Il grafene da noi utilizzato, grafene ossido ridotto (rGO), è stato analizzato mediante spettroscopia Raman utilizzando un laser a 514 nm ed un ingrandimento 50x. Lo spettro ottenuto viene mostrato in *Figura 3.4* ed i dati relativi alle intensità e posizioni dei picchi sono riportati in *Tabella 3.1*.

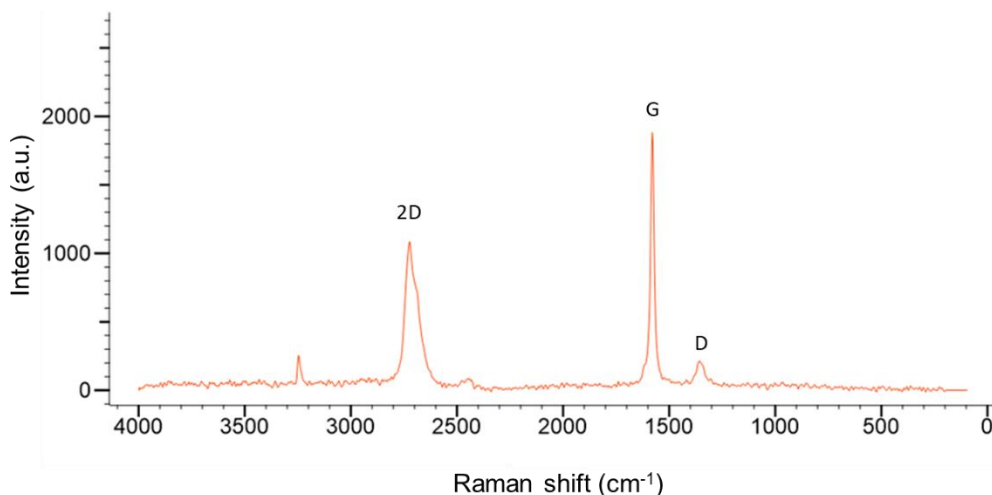


Figura 3.4 Spettro Raman del grafene utilizzato

Nello spettro ottenuto sono presenti tutte e tre le bande caratteristiche: la banda 2D a 2723 cm^{-1} , la banda G a 1579 cm^{-1} e la banda D a 1356 cm^{-1} . Come detto precedentemente, la presenza della banda D evidenzia la presenza di alcuni difetti nel campione, confermando che il grafene utilizzato in questo studio è rGO [40].

Tabella 3.1 Posizione ed intensità relativa delle bande osservate

Banda caratteristica	Posizione (cm^{-1})	Intensità relativa (%)
2D	2723	57,61
G	1579	100
D	1356	11,55

Al fine di valutare la qualità del grafene preso in analisi, è stato calcolato il rapporto tra le intensità dei picchi D e G (I_D/I_G). Confrontando il valore ottenuto (0,12) con i dati riportati in letteratura [41] si può concludere che, essendo molto vicino allo zero, il grafene analizzato presenta una struttura altamente ordinata e la presenza di difetti è minima.

Ulteriore parametro calcolato è il rapporto I_{2D}/I_G , che consente invece di individuare empiricamente il numero di *layer* del grafene analizzato. Il valore ottenuto è 0,58. In

precedenti studi, Li *et al.* [42] hanno indicato che il grafene *monolayer* possiede un rapporto I_{2D}/I_G pari o maggiore a 1,5, quello del grafene *bilayer* è circa 1, e quello ottenuto dal grafene *multilayer* è uguale o inferiore a 0,6. Accanto all'aspetto matematico, anche lo spettro Raman che si ottiene presenta cambiamenti passando da un grafene *monolayer* ad un grafene *multilayer*, a causa di forze di interazione tra i *layer* che modificano l'intensità e la forma dei picchi caratteristici. In particolare, nel grafene *multilayer* il picco 2D tende a mostrarsi come una banda più larga, con intensità inferiore ed a più elevata frequenza, mentre l'intensità del picco G aumenta (Figura 3.5) [43]

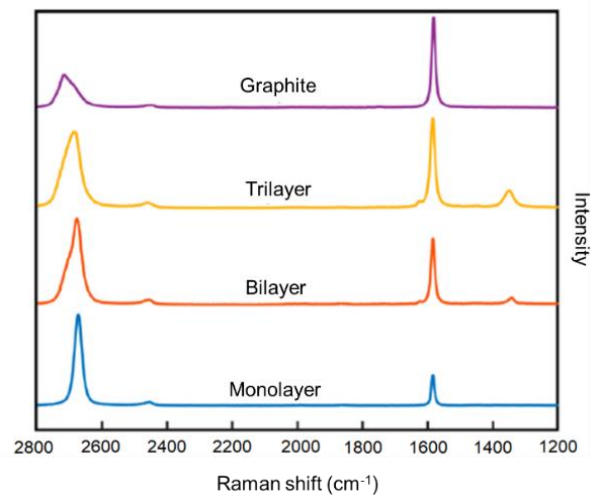


Figura 3.5 Spettri Raman di grafene mono-, bi-, tri-layer e grafite [44]

Paragonando le Figura 3.4 e Figura 3.5 e confrontando il valore di I_{2D}/I_G calcolato con i valori riportati in letteratura [34] [44], è possibile ipotizzare che il grafene analizzato ed utilizzato in questo studio sia un grafene *multilayer*.

3.3 Studio del processo di produzione

Il metodo utilizzato per la produzione dei nanocompositi è il *solution blending*, che prevede di preparare la soluzione di TPU e la dispersione di grafene parallelamente, per poi miscelarle in un momento successivo. Il solvente comune utilizzato è il THF, scelto sia per la buona solubilità del polimero in esso, sia per la sua bassa temperatura di ebollizione ($T_{eb} = 66^\circ\text{C}$), che ne ha reso più facile l'allontanamento una volta conclusa la miscelazione. Allo scopo di avere un materiale di riferimento, attraverso lo stesso processo è stato preparato anche un film di TPU non rinforzato (TPU-rif). Tutti i materiali preparati sono riassunti in Tabella 3.2. I film ottenuti sono stati tagliati per

ricavare dei pellet, che sono stati poi estrusi per produrre il filamento di alimentazione della stampante 3D.

Tabella 3.2 Nanocompositi e materiale di riferimento preparati

Formulato	TPU (mg)	Grafene (mg)	Concentrazione (ppm)	Concentrazione (%)
TPU-rif	60	0	0	0
TPU-G250	60	15	250	0,025
TPU-G1000	60	60	1000	0,1
TPU-G10000	60	600	10000	1

Al fine di valutare se i processi di *solution blending*, di estrusione e di stampa 3D abbiano influito in maniera significativa sulle proprietà del materiale, i film, i filamenti e gli stampati sono stati analizzati mediante DSC e TGA.

Come descritto precedentemente, il processo di *solution blending* prevede l'utilizzo di un solvente e della sonicazione, che potrebbero alterare le proprietà del materiale. Al fine di valutarne gli effetti, è stata eseguita un'analisi DSC sia sul filamento di TPU commerciale tal quale, sia sui pellet di TPU non rinforzati (Figura 3.6).

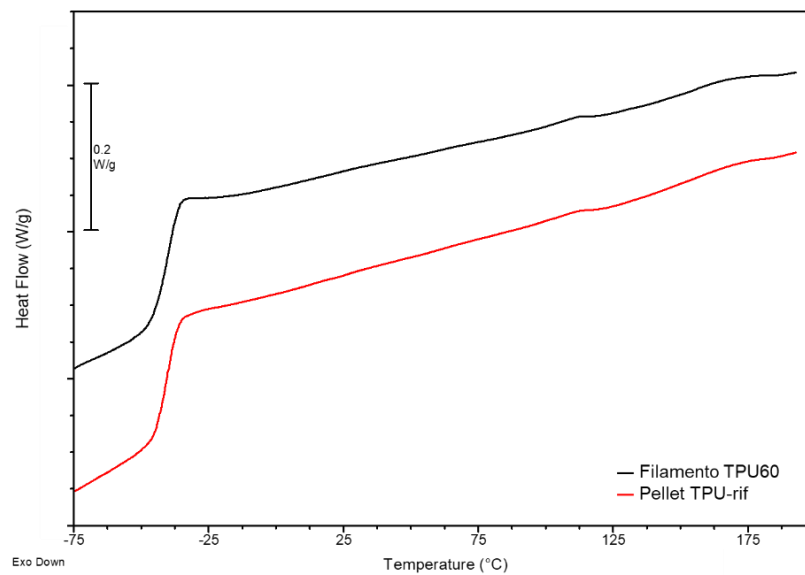


Figura 3.6 Termogramma DSC del II ciclo di riscaldamento del filamento di TPU60 (—) e del pellet di TPU di riferimento dopo *solution blending* (—)

Si nota che la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di fusione non variano prima e dopo il processo di *solution blending* (Tabella 3.3); sembra quindi che la solubilizzazione in THF e la sonicazione non hanno alterato le proprietà termiche del materiale di partenza.

Tabella 3.3 Risultati ottenuti da analisi DSC sul filamento del TPU60 e del pellet di TPU di riferimento

	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
Filamento TPU63	-41 ± 1	168 ± 2	$0,98 \pm 0,20$
Pellet TPU-rif	-41 ± 1	167 ± 1	$0,64 \pm 0,02$

Le sollecitazioni meccaniche e termiche che il materiale subisce durante il processo di estrusione potrebbero avere conseguenze significative sulle sue proprietà: il peso molecolare del polimero potrebbe diminuire a seguito della rottura delle macromolecole, riflettendosi in un abbassamento della T_g e della T_m . Una volta ottenuti i filamenti di alimentazione della stampante, questi subiscono un ulteriore processo di estrusione durante la stampa FDM. Nel caso specifico dei nanocompositi preparati, la temperatura impostata per la stampa è stata 260°C , che potrebbe aver provocato una degradazione del materiale. La valutazione degli effetti del processo di estrusione e di stampa 3D sulle proprietà termiche dei materiali sono state realizzate attraverso analisi DSC (Figura 3.7 e Tabella 3.4), analizzando i pellet ottenuti dal processo di *solution blending*, i rispettivi filamenti, e i rispettivi stampati.

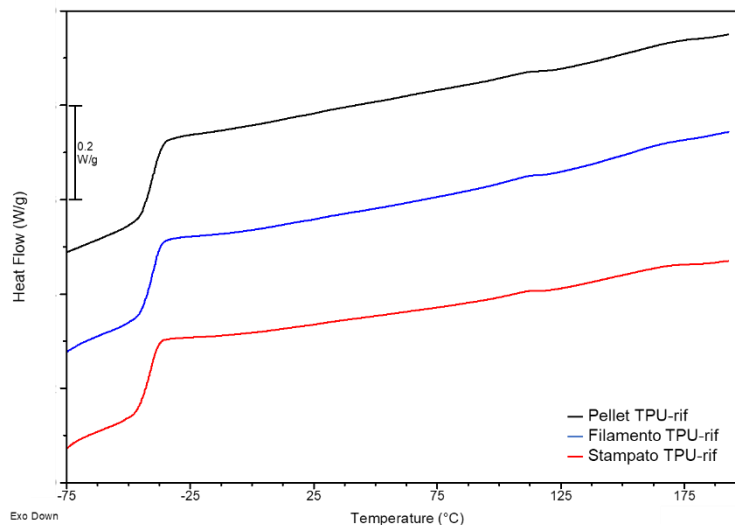


Figura 3.7 DSC di confronto tra pellet (—), filamento (—) e stampato (—) del TPU di riferimento

Osservando i termogrammi e i dati riportati in Tabella 3.4, si nota innanzitutto che la T_g non ha subito variazioni significative né da parte del processo di estrusione né da quello di stampa. Tutte le formulazioni mostrano inoltre una leggera diminuzione della temperatura di fusione, non particolarmente significativa. Questi risultati suggeriscono che i processi di estrusione e di stampa 3D non portano a modifiche rilevanti delle proprietà termiche del materiale.

Tabella 3.4 Risultati ottenuti da analisi DSC su pellet, filamenti e stampati 3D del TPU di riferimento e dei nanocompositi

	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
<i>Pellet TPU-rif</i>	-41 ± 1	167 ± 1	0,64 ± 0,02
<i>Filamento TPU-rif</i>	-41 ± 1	165 ± 2	0,52 ± 0,03
<i>Stampato TPU-rif</i>	-41 ± 1	167 ± 1	0,77 ± 0,10
<i>Pellet TPU-G250</i>	-40 ± 1	167 ± 1	0,75 ± 0,05
<i>Filamento TPU-G250</i>	-41 ± 1	162 ± 2	0,46 ± 0,01
<i>Stampato TPU-G250</i>	-42 ± 1	163 ± 2	0,52 ± 0,02
<i>Pellet TPU-G1000</i>	-41 ± 1	168 ± 1	0,50 ± 0,20
<i>Filamento TPU-G1000</i>	-41 ± 1	164 ± 2	0,63 ± 0,04
<i>Stampato TPU-G1000</i>	-42 ± 1	159 ± 1	0,33 ± 0,04
<i>Pellet TPU-G10000</i>	-40 ± 1	166 ± 2	0,58 ± 0,20
<i>Filamento TPU-G10000</i>	-41 ± 1	162 ± 1	0,57 ± 0,04
<i>Stampato TPU-G10000</i>	-43 ± 1	161 ± 1	0,50 ± 0,10

Focalizzandosi sui dati ottenuti dai campioni stampati 3D in *Tabella 3.4*, è possibile anche valutare l'effetto della concentrazione del grafene sulle transizioni termiche dei materiali. Come si può notare, l'aggiunta di grafene sembra non aver influenzato la temperatura di transizione vetrosa dei materiali, che rimane stabile intorno ai -42°C. Per quanto riguarda la temperatura di fusione, si osserva una leggera diminuzione dei valori dal TPU di riferimento al TPU contenente 1000 ppm di grafene (da 167°C a 159°C), andamento che risulta comunque non significativo entro gli errori sperimentali.

Gli effetti del processo di stampa 3D sulla stabilità termica dei materiali sono stati anche valutati attraverso analisi TGA, effettuata in atmosfera inerte sui filamenti e gli stampati di tutti i formulati (TPU-rif, TPU-G250, TPU-G1000 e TPU-G10000). In *Tabella 3.5* sono riportati i dati ottenuti. In accordo con quanto riportato in letteratura [45], i poliuretani termoplastici mostrano una doppia perdita di peso, riconducibile alle diverse temperature di degradazione della fase *hard* (FH) e della fase *soft* (FS). Nello specifico, il segmento *hard* degrada solitamente a temperature inferiori rispetto al segmento *soft*. Tuttavia, in diversi campioni analizzati è stata riscontrata una sovrapposizione delle due perdite, che non ha reso agevole la valutazione degli *onset* di degradazione. Per questo motivo, in *Tabella 3.5* sono state valutate le temperature a cui avviene una perdita di peso del 5%. Inoltre, sono state riportate le temperature dei due picchi di derivata prima. Non sono stati invece determinati i valori dei residui in azoto, in quanto non consentono di rilevare la composizione dei nanocompositi.

Tabella 3.5 Risultati analisi TGA su filamenti e stampati del TPU di riferimento e di tutti i nanocompositi

	$T_{95\%}$	T_{der}^I (°C)	T_{der}^{II} (°C)
Filamento TPU-rif	339 ± 1	386 ± 2	424 ± 1
Stampato TPU-rif	335 ± 5	382 ± 5	410 ± 2
Filamento TPU-G250	338 ± 5	379 ± 3	424 ± 1
Stampato TPU-G250	342 ± 5	389 ± 1	422 ± 3
Filamento TPU-G1000	335 ± 6	380 ± 2	424 ± 2
Stampato TPU-G1000	344 ± 3	388 ± 2	424 ± 2
Filamento TPU G-10000	337 ± 6	388 ± 4	419 ± 2
Stampato TPU-G10000	336 ± 3	389 ± 1	415 ± 3

In *Figura 3.8* viene riportato il termogramma relativo all'analisi del TPU di riferimento, di cui si confrontano filamento e stampato. Guardando la perdita di peso, si nota che i due campioni iniziano a degradare circa alla stessa temperatura, ma lo stampato sembra degradare più velocemente. Inoltre, l'andamento della derivata prima mette in evidenza che mentre la degradazione del filamento avviene principalmente in un unico step con massima velocità a 424°C (si vede una piccola spalla a T più basse), lo stampato mostra due perdite di peso a 382 e 410°C (T_{der}).

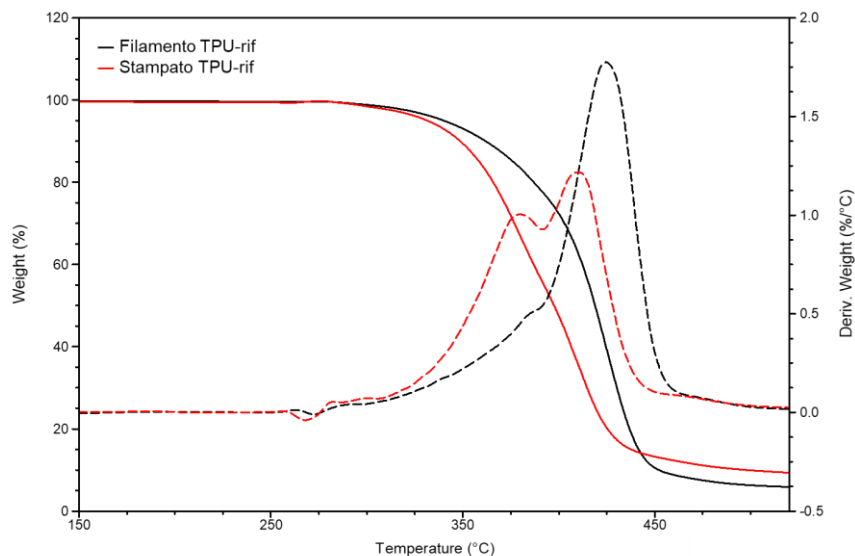


Figura 3.8 Termogrammi TGA e DTG di filamento (—) e stampato (—) del TPU di riferimento

Questi dati fanno supporre che il processo di stampa abbia determinato un cambiamento nel processo di degradazione dell'elastomero termoplastico, in particolare anticipando la degradazione della FH, che si riscontra infatti a temperature più basse, e abbia portato di conseguenza ad una degradazione anticipata anche della

FS. Nonostante ciò, questo abbassamento non ha compromesso l'utilizzo del materiale in applicazioni successive.

Considerando i dati ottenuti dai nanocompositi (*Tabella 3.5 e Figura 3.9*), si osserva innanzitutto che i valori di $T_{95\%}$ risultano confrontabili entro gli errori sperimentali. Oltre a ciò, a differenza del TPU di riferimento, i valori relativi a T_{der}^I e T_{der}^{II} sono molto più simili tra filamento e stampato (TPU-G10000), se non addirittura maggiori dopo la stampa (TPU-G250 e TPU-G1000). Sembra quindi che il grafene, assorbendo calore, ritardi la degradazione della FH, che ha portato di conseguenza ad una degradazione posticipata anche della FS.

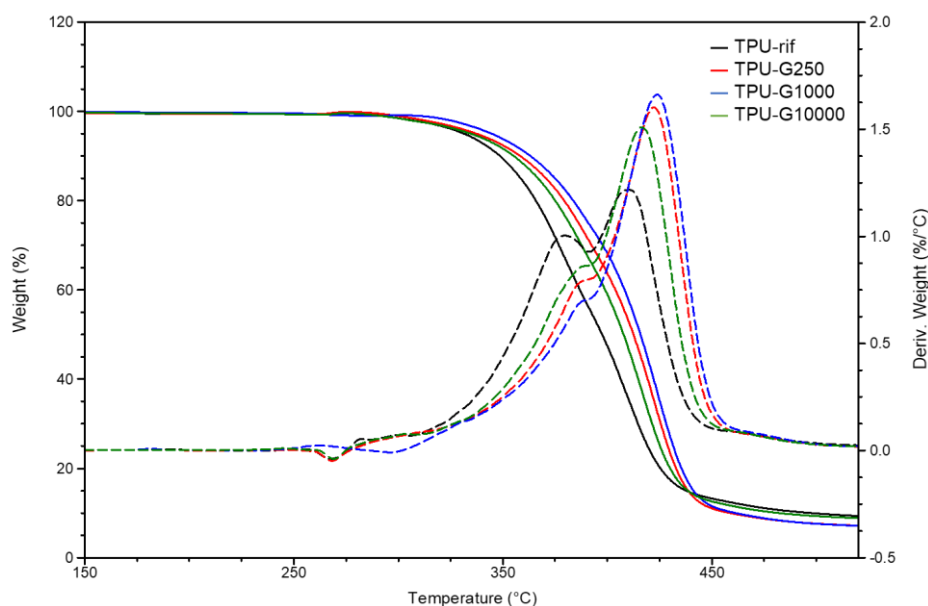


Figura 3.9 Termogrammi TGA e DTG a confronto dei provini stampati di TPU-rif (—); TPU-G250 (---); TPU-G1000 (---); TPU-G10000 (---)

3.4 Effetto della quantità di nanorinforzo sulle proprietà finali degli stampati

Dopo aver dimostrato che la matrice poliuretanicca non subisce degradazione durante il processo di produzione dei nanocompositi stampati 3D, si è proceduto con lo studio dell'effetto della quantità di grafene sulle proprietà finali del materiale. In particolare, gli stampati 3D sono stati analizzati ulteriormente dal punto di vista termico misurando il loro calore specifico. Attraverso l'analisi dinamico meccanica (DMA) sono state studiate le loro proprietà termo-meccaniche. Infine, sono state effettuate prove meccaniche di trazione su provini stampati ad osso di cane e, al fine di correlare le proprietà ottenute alla morfologia degli stampati, questi sono stati anche analizzati per mezzo di microscopio elettronico a scansione (SEM) e microscopio 3D.

3.4.1 Caratterizzazione termica dei nanocompositi

Mediante DSC è stato possibile valutare l'effetto della presenza di grafene e della sua concentrazione sulla capacità termica dei materiali formulati a 35°C. La capacità termica è definita come la quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di 1°C un grammo di materiale. In altre parole, questa proprietà descrive l'attitudine di un materiale ad assorbire calore. È importante osservare che essa differisce dalla conducibilità termica, definita invece come la quantità di calore che attraversa un corpo quando viene sottoposto ad un incremento termico di 1°C. Tenendo conto che il grafene possiede un valore molto elevato di conducibilità termica a temperatura ambiente ($\approx 5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [46]), quando lo si aggiunge ad una matrice polimerica, la conducibilità termica di quest'ultima dovrebbe aumentare, apportando così una maggior conduzione di calore. Questo fenomeno si riflette quindi in una diminuzione della capacità termica, perché il materiale, dopo l'aggiunta di grafene, necessita di una minor quantità di calore per innalzare la sua temperatura di 1°C. Per questi motivi, partendo da queste definizioni, è possibile pensare che i nanocompositi preparati mostrino una capacità termica inferiore rispetto al TPU di riferimento.

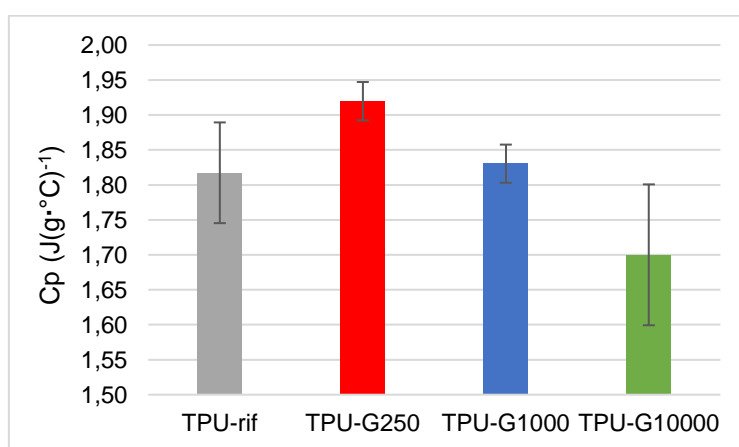


Figura 3.10 Confronto dei valori ottenuti di capacità termica di TPU-rif (—); TPU-G250 (—); TPU-G1000 (—); TPU-G10000 (—)

I risultati ottenuti (Figura 3.10 e in Tabella 3.6) mostrano andamenti abbastanza diversi da quelli attesi. Innanzitutto, si osserva che il calore specifico (C_p) dei nanocompositi contenenti 250ppm di grafene risulta superiore rispetto a quello del TPU di riferimento. Questo fenomeno potrebbe avvenire perché, nonostante la presenza di grafene dia un materiale in grado di assorbire maggiore calore rispetto al materiale di riferimento, la concentrazione di *filler* risulta troppo bassa per consentire al composito di trasferire il calore tra grafene e matrice polimerica in modo efficace. Infatti, a queste

concentrazioni non è ancora stata probabilmente raggiunta la soglia di percolazione, soglia a cui il grafene riesce a distribuirsi nel materiale in modo tale da aumentarne sensibilmente la conducibilità termica e diminuirne quindi la capacità termica. Infatti, focalizzandosi solamente sui nanocompositi, all'aumentare della concentrazione di grafene la capacità termica dei materiali diminuisce, fino ad arrivare ad un valore di 1,7 J/(g·°C) per il TPU-G10000 a confronto con 1,82 J/(g·°C) per il TPU di riferimento. È importante notare però che la deviazione standard del TPU-G10000 è più grande di un ordine di grandezza rispetto a quella degli altri formulati: ciò potrebbe indicare una non perfetta omogeneizzazione del nanocomposito dovuta all'elevata quantità di nanorinforzo introdotta.

Tabella 3.6 Valori di capacità termica a pressione costante di tutti i formulati

	C_p (35°C) [J/(g·°C)]
<i>TPU-rif</i>	1,82 ± 0,07
<i>TPU-G250</i>	1,92 ± 0,03
<i>TPU-G1000</i>	1,83 ± 0,03
<i>TPU-G10000</i>	1,70 ± 0,10

A seguito di questi risultati, è possibile concludere che, tra le concentrazioni testate, la concentrazione di 10000 ppm di grafene risulta essere la più efficace nell'abbassare la capacità termica del TPU di partenza. Tuttavia, l'elevato valore di deviazione standard dimostra che sia necessario migliorare il processo per consentire al grafene di disperdersi in modo più omogeneo nella matrice polimerica.

3.4.2 Caratterizzazioni meccaniche

La misura del coefficiente di espansione termica (CTE) dei materiali stampati FDM è stata condotta per mezzo dell'analizzatore dinamico meccanico (DMA) nella modalità termomeccanica (TMA), studiando la variazione dimensionale nel range di temperature di utilizzo (fino a 100°C) in due diverse direzioni: asse x ed asse z. Lo studio del CTE è stato valutato per tutti i formulati (TPU-rif, TPU-G250, TPU-G1000 e TPU-G10000) con provini stampati a forma di cuboide (30 mm x 5 mm x 2 mm) per la misura in asse x, e di forma cilindrica (spessore 5 mm, diametro 15 mm) per lo studio in asse z. Il coefficiente di espansione termica calcolato è quello lineare (CLTE), che si ricava dalla pendenza della secante tra due punti sulla curva di espansione termica. Per quanto riguarda le analisi condotte in asse z, i valori di temperatura scelti per il

calcolo del CLTE sono 40°C e 90°C; nello studio in asse x, invece, le curve hanno mostrato un netto cambio di pendenza intorno ai 70°C, sono stati perciò calcolati due valori di CLTE, uno tra 40°C e 60°C e uno tra 70°C e 90°C. Probabilmente, questa differenza nell'andamento delle curve tra le due direzioni di analisi è dovuta al fatto che le variazioni dimensionali lungo l'asse z non sono percepibili con la tecnica e le dimensioni del campione utilizzate.

Tabella 3.7 Risultati ottenuti di CLTE sull'asse x e sull'asse z

	Asse x			Asse z
	CLTE (1/K*10 ⁻⁶) (40°C → 60°C)	CLTE (1/K*10 ⁻⁶) (70°C → 90°C)	Cambio Pendenza (%)	CLTE (1/K*10 ⁻⁶) (40°C → 90°C)
TPU-rif	181 ± 21	111 ± 34	-33 ± 1	128 ± 18
TPU-G250	178 ± 19	110 ± 14	-42 ± 4	135 ± 8
TPU-G1000	164 ± 28	76 ± 17	-54 ± 6	139 ± 7
TPU-G10000	229 ± 6	171 ± 25	-26 ± 9	118 ± 8

Focalizzandosi sull'analisi condotta in direzione dell'asse x (Figura 3.11a e Tabella 3.7) si osserva che, sia nei valori calcolati da 40°C a 60°C sia nei valori calcolati da 70°C a 90°C, il coefficiente di espansione termica si mantiene costante entro gli errori sperimentali dal TPU di riferimento fino al nanocomposito contenente 1000 ppm di grafene. Il CLTE di TPU-G10000, invece, è significativamente più elevato rispetto agli altri formulati.

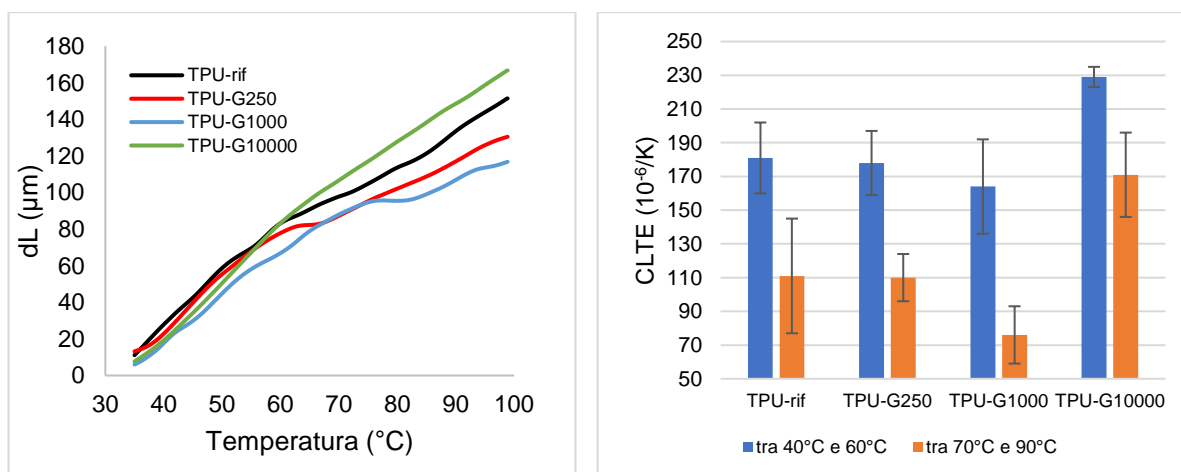


Figura 3.11 a) Curve dL contro temperatura per tutti i formulati lungo l'asse x; b) andamento del CLTE calcolato tra 40°C e 60°C e tra 70°C e 90°C in asse x per tutti i formulati

Nell'analisi condotta in asse z (Figura 3.12a e Tabella 3.7), invece, l'andamento del CLTE risulta l'opposto; infatti, considerando gli errori sperimentali, il coefficiente di

espansione termica rimane invariato dal TPU di riferimento al nanocomposito TPU-G1000, per poi diminuire notevolmente nel caso del TPU contenente 10000 ppm di grafene. Questi andamenti sono stati riassunti nella *Figura 3.11b* e nella *Figura 3.12b*.

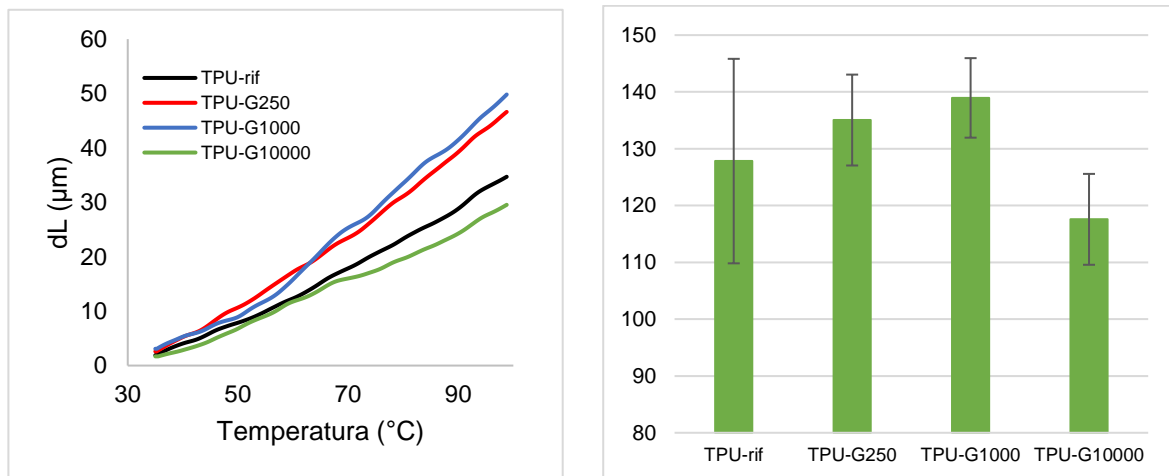


Figura 3.12 a) Curve dL contro temperatura per tutti i formulati lungo l'asse z; b) andamento del CLTE calcolato tra 40°C e 90°C in asse z per tutti i formulati

Queste tendenze potrebbero essere spiegate dall'allineamento delle macromolecole del polimero in seguito alla stampa; infatti, a causa del brusco raffreddamento del materiale depositato, le macromolecole possono rimanere bloccate nello stato "stirato" a più elevata energia. Quindi, per quanto riguarda le misure condotte in asse x, le macromolecole si dovrebbero trovare stirate lungo la direzione di analisi (*Figura 3.13a*). Invece, nei campioni cilindrici usati per misurare l'espansione nell'asse z, le macromolecole dei provini si dovrebbero trovare stirate perpendicolarmente rispetto alla direzione di analisi (*Figura 3.13b*). Effettuando le analisi per misurare il CTE, però, i provini vengono sottoposti ad una rampa di temperatura: l'energia termica fornita può quindi far ritornare le macromolecole "stirate" nello stato di *random coil*, conformazione termodinamicamente favorita. Macroscopicamente, questo si riflette in una contrazione del provino, che interferisce con il fenomeno di espansione termica del materiale. Ne deriva un abbassamento della pendenza della curva di espansione. Perciò, durante l'analisi CTE, devono essere tenuti in considerazione due fenomeni che danno effetti opposti: il fenomeno di espansione del materiale dovuto all'espansione termica effettiva del polimero, e il fenomeno di contrazione dovuto al ritorno a *random coil* delle macromolecole orientate nella direzione di stampa. A differenza degli altri nanocompositi, la grande concentrazione di grafene nel provino TPU-G10000 sembra impedire fisicamente il ritorno delle macromolecole a *random*

coil. In questo modo si riduce l'effetto di contrazione del materiale, e diventa più evidente l'espansione dovuta all'aumento della temperatura. Per questo motivo, nelle analisi condotte in asse *x* e quindi parallele alla direzione di misura, il TPU-G10000 presenta un CLTE maggiore rispetto agli altri formulati (la contrazione è minore, quindi il sensore di analisi risente maggiormente dell'espansione del materiale). Quando l'analisi avviene in asse *z*, l'effetto del grafene è identico a quello che succede in asse *x*, ma avviene perpendicolarmente alla direzione di misura; di conseguenza, il TPU-G10000 possiede un CLTE minore. Questi risultati evidenziano il comportamento anisotropo degli stampati FDM.

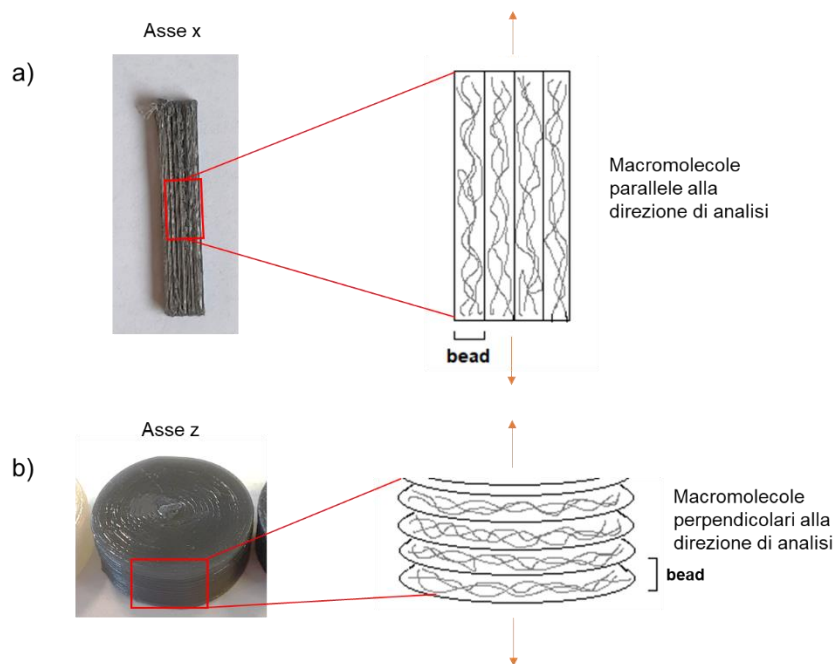


Figura 3.13 Rappresentazione schematica delle macromolecole stirate all'interno del provino per analisi CTE lungo l'asse *x* (a) e lungo l'asse *z* (b)

È possibile concludere che l'aggiunta di piccole concentrazioni di grafene, in particolare 250 e 1000 ppm, non ha effetti significativi sulla diminuzione del CTE dell'elastomero termoplastico, anche se ha comunque mostrato una tendenza di diminuzione dell'espansione termica lungo la direzione di stiro delle macromolecole. Andando a concentrazioni più elevate, come nel caso del TPU-G10000, la quantità di grafene sembra invece agire da blocco fisico per il ritorno a *random coil* delle macromolecole, andando ad inibire il fenomeno di contrazione mostrato dagli stampati.

Le proprietà meccaniche dei nanocompositi prodotti sono state valutate in trazione mediante DMA su provini a forma di cuboide di dimensioni 25x5x3 mm, stampati in direzione parallela all'asse di trazione. L'analisi è stata effettuata partendo da una

temperatura inferiore alla temperatura di transizione vetrosa e arrivando a temperatura ambiente. In questo modo è stato possibile osservare il modulo elastico (E') dei nanocompositi in stato vetroso, la variazione del modulo elastico in prossimità della T_g e il relativo rilassamento per tutti i materiali (Figura 3.14, Figura 3.15 e Tabella 3.8).

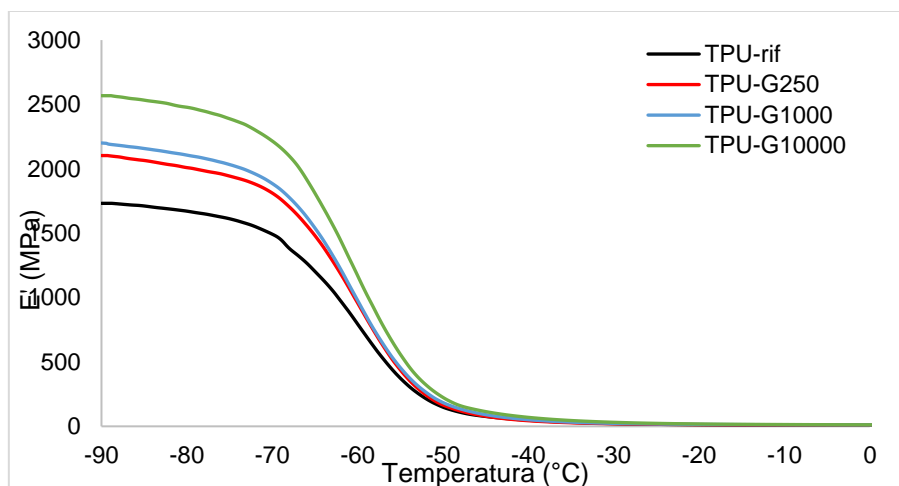


Figura 3.14 Modulo conservativo (E') in funzione della temperatura dei provini di TPU-rif (—); TPU-G250 (—); TPU-G1000 (—); TPU-G10000 (—)

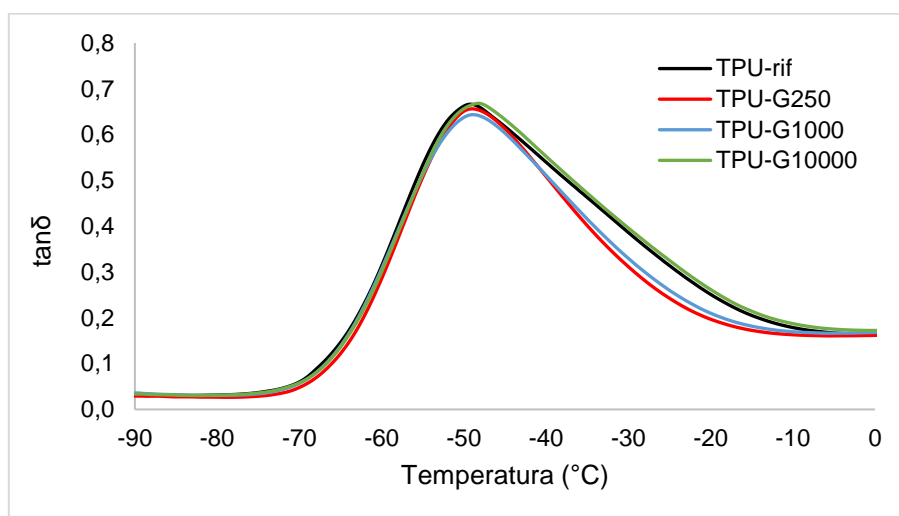


Figura 3.15 Fattore di dissipazione ($\tan(\delta)$) in funzione della temperatura dei provini TPU-rif (—); TPU-G250 (—); TPU-G1000 (—); TPU-G10000 (—)

Tabella 3.8 Dati relativi all'analisi DMA in trazione per tutti i formulati

	Modulo a -90°C (GPa)	T_{onset} (°C)	Picco $\tan(\delta)$ (°C)
TPU-rif	$1,69 \pm 0,06$	-69 ± 1	-50 ± 1
TPU-G250	$2,08 \pm 0,07$	-67 ± 1	-49 ± 1
TPU-G1000	$2,20 \pm 0,03$	-68 ± 1	-49 ± 1
TPU-G10000	$2,44 \pm 0,12$	-68 ± 1	-48 ± 1

Dai dati riportati si nota che, con l'aumentare della concentrazione di grafene all'interno dei nanocompositi, il modulo elastico E' misurato allo stato vetroso (-90°C) aumenta. In particolare, dal TPU di riferimento al nanocomposito contenente 10000 ppm di grafene, il valore di modulo elastico aumenta del 7,4%. Questo fenomeno conferma che il grafene introdotto agisce da rinforzo irrigidendo la matrice elastomerica di TPU. Si può osservare, inoltre, la caduta del modulo in prossimità della temperatura di transizione vetrosa, dove il materiale passa dallo stato vetroso allo stato gommoso. La caduta improvvisa è generata dal rilassamento viscoelastico, ovvero lo sblocco delle rotazioni della catena macromolecolare principale che, dal punto di vista macroscopico, provoca un rammollimento del materiale. Per la valutazione di questo fenomeno è stata presa in considerazione la temperatura alla quale inizia la caduta del modulo, chiamata T_{onset} , che risulta invariata per tutti i formulati ($\approx -68^{\circ}\text{C}$). Per individuare il picco di rilassamento del materiale si osserva il grafico $\tan\delta$ vs T (*Figura 3.15*): come per la T_{onset} , anche questo valore è risultato invariato per tutti i formulati ($\approx -49^{\circ}\text{C}$). Da questi dati è possibile concludere che l'aggiunta di grafene ha aumentato la rigidità dei materiali, ma non ne ha modificato le transizioni termomeccaniche, ulteriore conferma dei risultati ottenuti nelle analisi DSC effettuate sugli stampati.

Le prove di trazione sono state condotte su tutti i formulati attraverso l'utilizzo del dinamometro, seguendo la norma ISO37 tipo II. Per effettuare le misure sono stati stampati provini ad osso di cane in direzione di stampa orizzontale, con angolo di deposizione sia di 0° sia di 90° . In questo modo è stato possibile studiare il comportamento anisotropo degli stampati 3D; infatti, i provini a 0° sono stati sottoposti ad uno sforzo di trazione lungo la stessa direzione di deposizione, mentre i provini a 90° hanno subito uno sforzo in direzione perpendicolare alla direzione di deposizione, consentendo di valutare la qualità di adesione *interbead*. I parametri di interesse in questa analisi sono il modulo di Young (E), che definisce la rigidità dei materiali; il carico massimo sopportato dal materiale (σ_{max}); il carico a rottura (σ_{break}), che determina la resistenza a trazione dei materiali; l'allungamento a rottura (ϵ_{break}), correlato alla duttilità; l'energia assorbita a rottura, ovvero la tenacità.

In *Figura 3.16* si possono osservare le curve *stress-strain* a confronto di tutti e quattro i formulati stampati a 0° . Siccome tutti i campioni stampati a 0° arrivano al limite massimo di deformazione consentito dallo strumento senza giungere a rottura, non è stato possibile calcolare lo sforzo e l'allungamento a rottura, mentre la tenacità e lo

sforzo massimo a trazione riportati si riferiscono a fine corsa. Sono stati invece valutati il modulo di Young e il recupero elastico dei materiali nell'immediato termine della prova, dopo 30 minuti e dopo 60 minuti. I dati raccolti si trovano in *Tabella 3.9*.

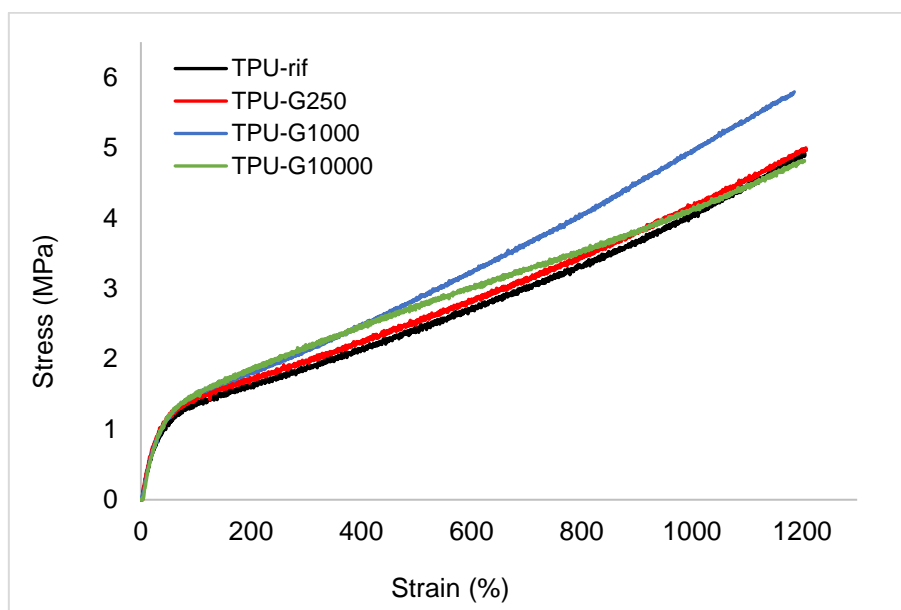


Figura 3.16 Curve stress-strain dei provini ad osso di cane stampati con angolo di deposizione di 0° relative a TPU-rif (—); TPU-G250 (—); TPU-G1000 (—); TPU-G10000 (—)

L'andamento delle curve *stress-strain* dei provini stampati a 0° risulta simile per tutti i formulati. Infatti, nonostante vi sia una leggera tendenza di crescita del modulo di Young, la rigidità dei provini risulta essere comparabile entro gli errori sperimentali. Un dato più significativo è stato invece ottenuto nei valori di sforzo massimo sostenuto dai provini entro fine corsa; il nanocomposito contenente 1000 ppm di grafene ha infatti dimostrato di sopportare un carico leggermente maggiore rispetto agli altri formulati (5,7 MPa contro 4,6-5,0 MPa). Inoltre, anche nei valori di tenacità a fine corsa il TPU-G1000 ha mostrato un comportamento migliore (38,1 J/cm³ contro 33,1-34,5 J/cm³). Questi risultati potrebbero essere riconducibili alla quantità di grafene introdotta o, più in generale, ad una migliore riuscita della stampa dei provini TPU-G1000. Questi due aspetti potrebbero in realtà essere correlati, in quanto la giusta concentrazione di grafene potrebbe aver dato al materiale proprietà ottimali per la stampa. Possedendo infatti il grafene proprietà lubrificanti [47], potrebbe aver agito da lubrificante nel nanocomposito TPU-G1000, andando a favorire la fuoriuscita del polimero dall'ugello della stampante, rendendo così la stampa più stabile e dando un pezzo finale più resistente e tenace. Questo miglior comportamento meccanico da parte del

nanocomposito contenente 1000 ppm di grafene è stato anche confermato nelle analisi SEM delle superfici ottenute per frattura criogenica dei provini (*Paragrafo 3.4.3*).

Tabella 3.9 Dati relativi alle prove di trazione dei provini stampati ad osso di cane con angolo di deposizione di 0°

	Modulo elastico (MPa)	σ_{max}^* (Mpa)	Tenacità* (J/cm³)	r. elastico 0 min (%)	r. elastico 30 min (%)	r. elastico 60 min (%)
TPU-rif	3,4 ± 0,1	≥ 5,0 ± 0,1	≥ 34,5 ± 0,9	85,5 ± 0,3	86,7 ± 0,3	86,9 ± 0,3
TPU-G250	3,5 ± 0,4	≥ 4,9 ± 0,2	≥ 33,1 ± 2,1	84,9 ± 0,2	86,5 ± 0,3	86,7 ± 0,4
TPU-G1000	3,5 ± 0,2	≥ 5,7 ± 0,1	≥ 38,1 ± 0,7	86,2 ± 0,3	87,4 ± 0,4	87,7 ± 0,4
TPU-G10000	3,9 ± 0,4	≥ 4,6 ± 0,4	≥ 33,9 ± 2,8	83,3 ± 0,1	85,0 ± 0,3	85,3 ± 0,3

* Valori calcolati non a rottura dei provini ma a fine corsa

Infine, la valutazione del recupero elastico è stata effettuata misurando la lunghezza del tratto utile prima e dopo l'analisi. Oltre ad essere raccolti in *Tabella 3.9*, i dati relativi a questo parametro sono mostrati nella *Figura 3.17*.

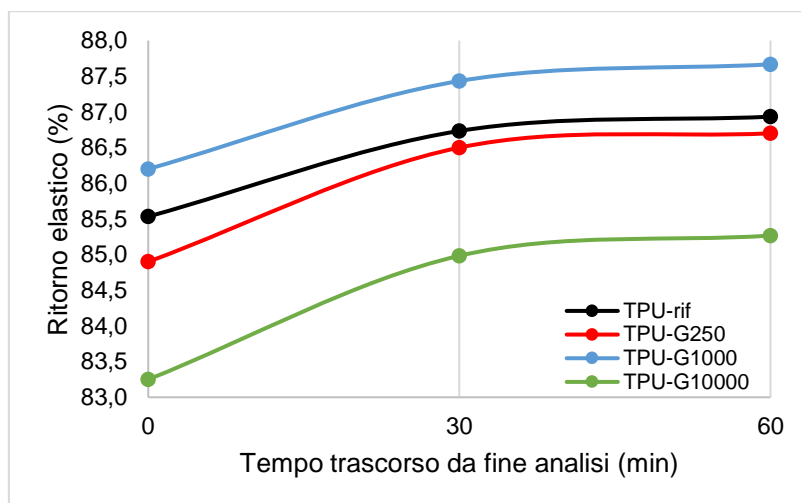


Figura 3.17 Recupero elastico (%) dei provini a osso di cane a 0, 30 e 60 min dalla fine della prova di trazione

In generale, si osserva che all'aumentare del tempo di attesa dopo l'analisi le percentuali di recupero elastico aumentano, e l'aumento avviene in maniera molto più marcata nella prima mezz'ora piuttosto che nella seconda, evidenziando il comportamento elastico del materiale. Anche in questo caso, il TPU-G1000 presenta valori di recupero elastico superiori agli altri formulati; come accadeva per lo sforzo massimo e per la tenacità, anche questo risultato è correlabile ad una miglior riuscita della stampa dei provini contenenti 1000 ppm di grafene, che ha quindi dato campioni di qualità superiore. Il nanocomposito contenente 10000 ppm di grafene mostra invece un ritorno elastico significativamente minore rispetto a tutti gli altri formulati. Questo

risultato potrebbe confermare le ipotesi effettuate per spiegare gli andamenti ottenuti nelle analisi CTE: la presenza di un'elevata concentrazione di grafene costituisce un impedimento al ritorno elastico delle macromolecole.

In *Figura 3.18* si possono osservare le curve *stress-strain* a confronto di tutti e quattro i formulati stampati con angolo di deposizione a 90°. Focalizzandosi sul formulato di riferimento si nota che, a differenza del corrispettivo stampato a 0°, i provini sono giunti a rottura, a conferma del fatto che l'adesione *interbead* costituisce un punto debole degli stampati FDM. Tuttavia, si osserva che per tutti i nanocompositi preparati (TPU-G250, TPU-G1000 e TPU-G10000) 2/3 dei provini testati non sono arrivati a rottura prima del punto di fine corsa. Perciò, ad eccezione del TPU di riferimento, i valori medi calcolati di sforzo massimo a trazione (σ_{max}), sforzo a rottura (σ_{break}), allungamento a rottura (ϵ_{break}) e tenacità riportati in *Tabella 3.10* tengono conto anche dei provini arrivati a fine corsa, non a rottura, sottostimando così il valore effettivo. È stato scelto di utilizzare questi dati in quanto tutti i provini che si sono rotti sono arrivati molto vicino al punto di fine corsa prima di rompersi.

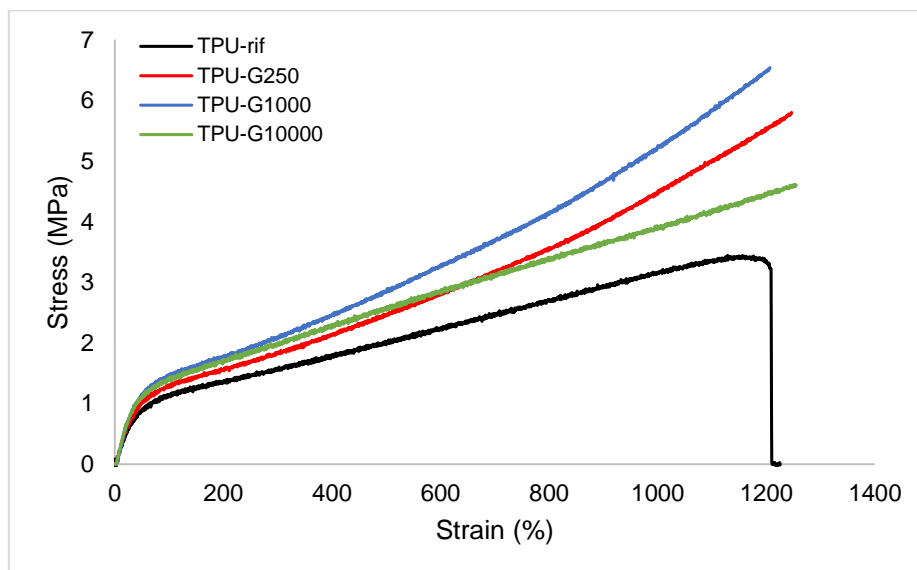


Figura 3.18 Curve *stress-strain* dei provini ad osso di cane stampati con angolo di deposizione di 90° relative a TPU-rif (—); TPU-G250 (—); TPU-G1000 (—); TPU-G10000 (—)

A differenza delle curve *stress-strain* osservate per i provini stampati a 0° (*Figura 3.16*), le curve dei provini a 90° hanno andamenti differenti l'una rispetto all'altra. Innanzitutto, come accennato precedentemente, si nota che anche una minima quantità di grafene aggiunta consente a 2/3 dei provini testati di non arrivare a rottura; oltre a ciò, l'introduzione del nanorinforzo ha dato valori di allungamento a rottura leggermente

superiori rispetto al TPU di riferimento (*Tabella 3.10*). Questo dimostra che vi sia stata un'effettiva azione di rinforzo da parte del grafene, oltre che un miglioramento dell'adesione *interbead*.

Tabella 3.10 Dati relativi alle prove di trazione dei provini stampati ad osso di cane con angolo di deposizione di 90°

	N° provini rotti	Modulo elastico (MPa)	σ_{max}^* (MPa)	σ_{break}^* (MPa)	ϵ_{break}^* (%)	Tenacità* (J/cm³)
TPU-rif	3/3	2,7 ± 0,2	3,1 ± 0,3	2,9 ± 0,3	1113 ± 90	22 ± 2
TPU-G250	1/3	3,1 ± 0,1	≥ 5,0 ± 1,0	≥ 5,0 ± 1,0	≥ 1256 ± 17	≥ 34 ± 3
TPU-G1000	1/3	3,4 ± 0,2	≥ 6,2 ± 0,3	≥ 6,2 ± 0,4	≥ 1221 ± 13	≥ 40 ± 1
TPU-G10000	1/3	3,4 ± 0,3	≥ 4,1 ± 0,5	≥ 4,1 ± 0,6	≥ 1142 ± 214	≥ 31 ± 8

* Valori medi calcolati tenendo conto anche dei provini non arrivati a rottura ma a fine corsa

Dalla *Figura 3.16* si nota anche che le curve *stress-strain* relative ai nanocompositi contenenti 250 e 1000 ppm di grafene esibiscono un incremento della pendenza da dopo circa il 200% di deformazione, innalzando notevolmente l'area sottesa alla curva (tenacità). Infatti, ricordando che solamente la tenacità riportata per il TPU di riferimento corrisponde all'energia assorbita dal provino a rottura, si osserva che, oltre a non essersi rotti, i provini dei nanocompositi hanno mostrato una tenacità a fine corsa decisamente maggiore. Nello specifico, rispetto al TPU di riferimento, la tenacità del TPU contenente 250 ppm di grafene è aumentata del 54% mentre quella del TPU con 1000 ppm dell'81%. Andamenti simili e molto promettenti sono stati ottenuti anche per i valori di sforzo a rottura e di sforzo massimo sopportato. Riferendosi in particolare allo sforzo massimo, rispetto al TPU di riferimento senza grafene, l'introduzione di 250 ppm di grafene ha aumentato la resistenza del 61% mentre l'introduzione di 1000 ppm ha portato ad un materiale il 100% più resistente. Quest'ultimo è un dato molto interessante poiché, aggiungendo 1000 ppm di grafene, la resistenza dell'adesione *interbead* risulta raddoppiata rispetto al materiale di riferimento.

Considerando invece il nanocomposito ad alto contenuto di grafene (TPU-G10000), l'andamento della curva *stress-strain*, dopo il 200% di deformazione, rimane con pendenza più costante rispetto ai primi due nanocompositi; probabilmente, come dimostrato anche nelle analisi precedenti, questa concentrazione molto elevata di grafene ha agito da blocco per le macromolecole, inibendo lo scorrimento che porta ad un incremento della rigidità. Inoltre, l'elevata concentrazione di grafene nel TPU-G10000 potrebbe anche non aver consentito una distribuzione del *filler* ottimale ed

omogenea, portando così allo *stacking* del grafene. In questa forma vi sono più foglietti uno sopra l'altro, che possono agire da difetti all'interno del materiale ed essere quindi zone deboli da cui partono più facilmente le cricche che portano a rottura. Questo fenomeno si riflette quindi in una tenacità, sforzo massimo e sforzo a rottura minori rispetto agli altri due nanocompositi, ma comunque sempre superiori al TPU di riferimento.

Focalizzandosi sul modulo di Young, si osserva una leggera tendenza di aumento dal TPU di riferimento fino al nanocomposito contenente 1000 ppm di grafene. Questo risultato potrebbe essere dovuto proprio all'aumento in contenuto di grafene che, come spiegato precedentemente, potrebbe aver dato una stampa più stabile e di miglior qualità grazie all'azione lubrificante del grafene. Un ulteriore miglioramento in termini di rigidità non è stato invece registrato per il nanocomposito contenente 10000 ppm di nanorinforzo, a significare che un'elevata quantità di grafene non ha garantito una stampa altrettanto ottimale. Questi risultati sono stati anche confermati dalle analisi morfologiche al SEM, in cui il TPU-G10000 ha mostrato una maggior presenza di vuoti *interbead*.

In conclusione, dai dati ottenuti è possibile affermare che il nanocomposito che ha mostrato migliori proprietà di resistenza e tenacità è il TPU contenente 1000 ppm di grafene, risultato che ha anche confermato gli esiti ottenuti dai provini stampati a 0°. Come esito ancora più rilevante, il nanocomposito TPU-G1000 ha dimostrato che l'aggiunta del nanorinforzo a base grafene rappresenta una soluzione promettente per il miglioramento dell'adesione *interbead* che, insieme all'adesione *interlayer*, rappresenta uno dei limiti più critici per i manufatti ottenuti tramite FDM [12].

3.4.3 Caratterizzazioni microscopiche

Le superfici derivanti dalla frattura criogenica dei provini di tutti i formulati sono state osservate tramite microscopio elettronico a scansione (SEM). Al fine di ottenere una superficie derivante da rottura fragile e quindi priva di fenomeni di deformazione plastica, i provini sono stati fratturati dopo essere stati immersi in azoto liquido per 15 min. Le immagini ricavate sono mostrate in *Figura 3.19* e *Figura 3.20*, ad ingrandimenti di 100x e 500x, rispettivamente.

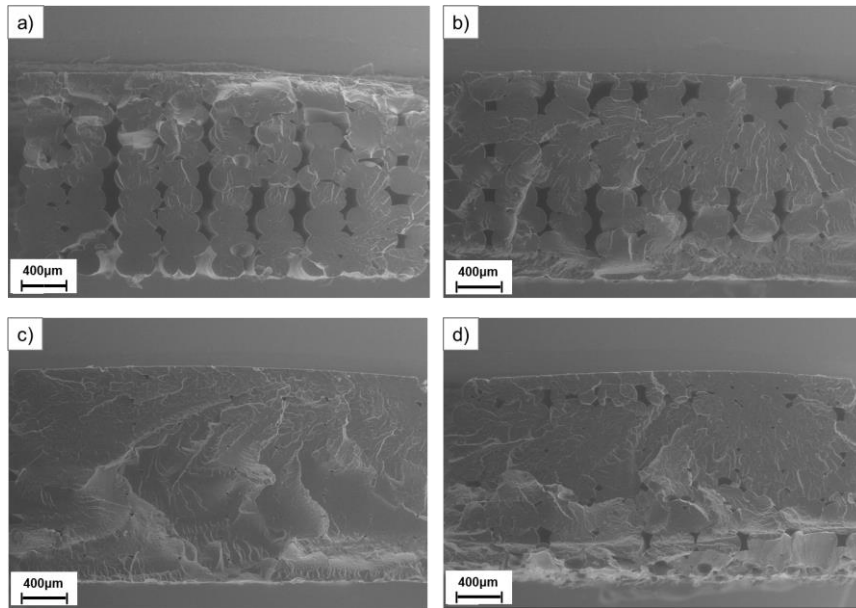


Figura 3.19 Immagini SEM con ingrandimento 100x della sezione di frattura di a) TPU-rif; b) TPU-G250; c) TPU-G1000; d) TPU-G10000

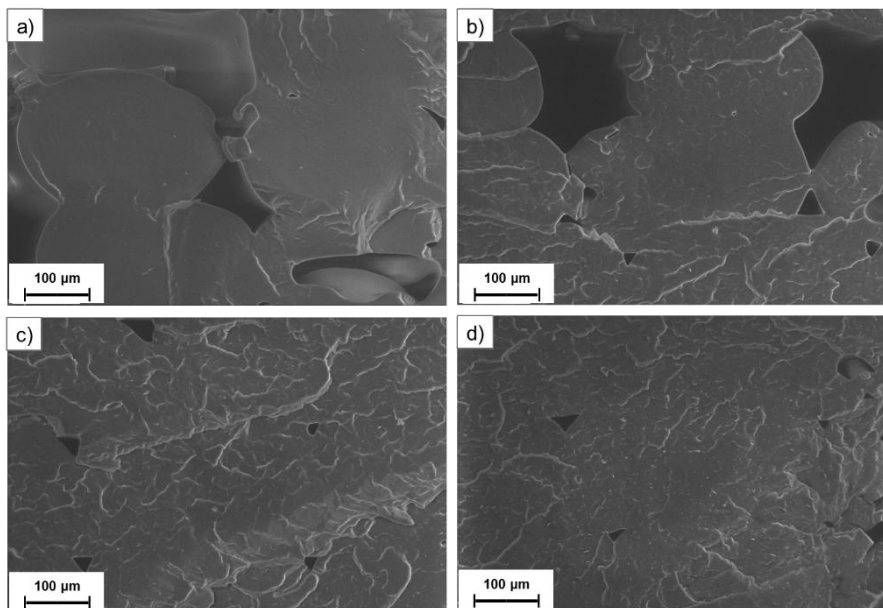


Figura 3.20 Immagini SEM con ingrandimento 500x della sezione di frattura di a) TPU-rif; b) TPU-G250; c) TPU-G1000; d) TPU-G10000

In generale, la morfologia della superficie di frattura di tutti i formulati è risultata essere piatta e liscia, indicando un tipico cedimento fragile nel polimero. Risulta importante osservare la presenza dei vuoti *interbead*, che derivano dal metodo di stampa 3D: ricordando infatti uno dei principali limiti della FDM (*Paragrafo 1.2.2*), il profilo di estrusione dei *beads* risulta di forma cilindrica, forma che non consente un riempimento del provino totale senza che si effettui una sovra estrusione del materiale. Probabilmente, durante il processo di stampa, nonostante fosse stato impostato il

parametro “moltiplicatore di estrusione” al valore di 1,55, l’elevata viscosità del TPU non ha consentito una sovra estrusione tale da riempire tutto il provino, causando quindi la rimanenza dei vuoti *interbead*. Questi ultimi risultano tuttavia più numerosi e voluminosi nei provini del TPU di riferimento e nel nanocomposito contenente 250 ppm di grafene (*Figura 3.19a e b*, rispettivamente); passando invece al nanocomposito contenente 1000 ppm di grafene (*Figura 3.19c*), si nota una notevole diminuzione del diametro e della quantità di vuoti *interbead*, fenomeno che indica una miglior qualità della stampa. Questo potrebbe derivare dall’effetto lubrificante che il grafene possiede [47]: ad una certa concentrazione, infatti, il grafene potrebbe agire da lubrificante nel polimero, andando a favorire la fuoriuscita del materiale dall’ugello della stampante e rendendo così la stampa più stabile. Osservando invece la superficie del provino contenente 10000 ppm di grafene, si nota un nuovo aumento dei vuoti *interbead*, sebbene essi non siano grandi e numerosi come nel TPU di riferimento e nel TPU-G250. Si può quindi concludere che, tra le concentrazioni di grafene testate, la concentrazione che equivale a 1000 ppm è risultata essere la migliore, mentre a concentrazioni inferiori (250 ppm) o maggiori (10000 ppm) la qualità della stampa è risultata essere peggiore, dando un materiale più fragile. Queste osservazioni possono anche confermare i risultati ottenuti nelle prove di trazione al dinamometro dei provini stampati a 0°, in cui il nanocomposito contenente 1000 ppm di grafene ha riportato, rispetto agli altri nanocompositi, valori più elevati di sforzo massimo del 16-20% e di tenacità del 12-15% (*Tabella 3.9*). Inoltre, è stato il materiale che ha mostrato il ritorno elastico percentuale più alto (*Figura 3.17*) rispetto a tutti gli altri formulati.

A differenza dei vuoti *interbead*, i vuoti *intra-bead* non sono stati osservati in nessun materiale anche a ingrandimenti maggiori (*Figura 3.20*); questo potrebbe indicare l’assenza di agglomerati di grafene.

Le superfici dei provini stampati a 0° sono state osservate tramite microscopia 3D, con ingrandimenti a 50x e 200x, allo scopo di valutare la qualità di stampa. Come si osserva nelle figure ad ingrandimento minore (*Figura 3.21 a, b e c*), si possono contare circa 9 *beads* per tutti i provini. In generale, i due *beads* più esterni sono di dimensioni diverse rispetto a quelli centrali, che risultano invece più uniformi. Escludendo quindi le dimensioni dei due *beads* esterni, è stata calcolata la larghezza media del *bead* per ogni nanocomposito (*Tabella 3.11*).

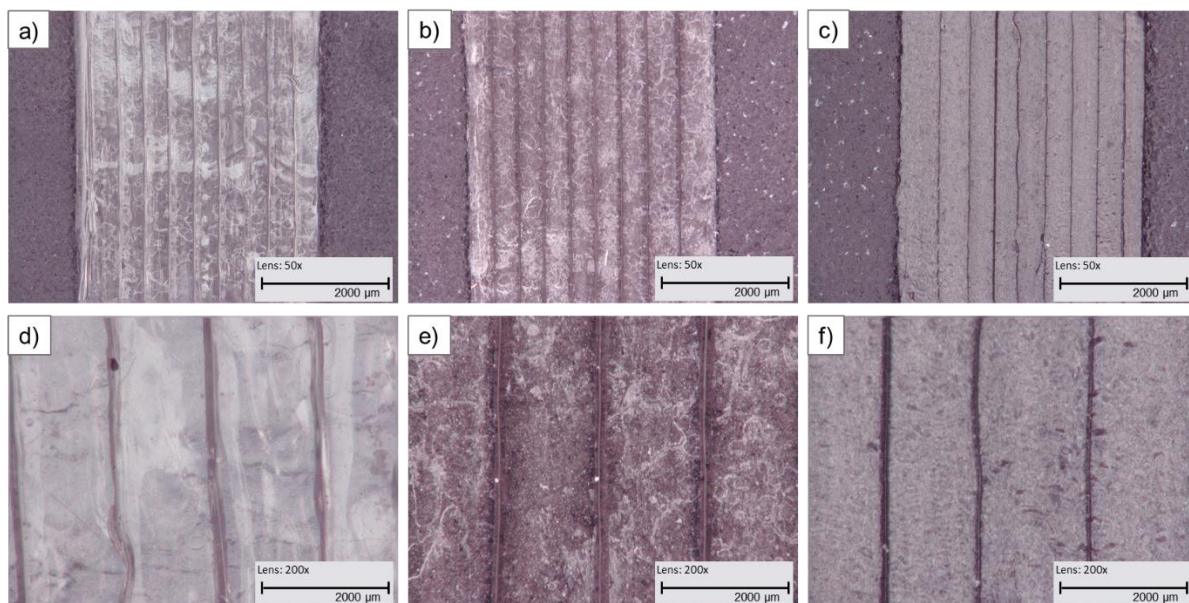


Figura 3.21 Caratteristiche superficiali dei provini stampati con angolo di deposizione 0° dei nanocompositi TPU-G250 a 50x (a) e 200x (d); TPU-G1000 a 50x (b) e 200x (e); TPU-G10000 a 50x (c) e 200x (f)

Tabella 3.11 Numero osservato e larghezza media dei beads calcolata nelle immagini con ingrandimento 50x

	numero di bead osservati	Larghezza media bead (μm)
TPU-G250	9	383 ± 7
TPU-G1000	9	398 ± 11
TPU-G10000	9	410 ± 39

Si può notare che le dimensioni ottenute corrispondono circa al diametro dell'ugello utilizzato per la stampa (0,4 mm). Tenendo conto di ciò, si osserva anche che la precisione dimensionale risulta essere superiore per il provino contenente 1000 ppm di grafene rispetto agli altri due nanocompositi testati (250 e 10000 ppm). Questo porta a concludere che la concentrazione di 1000 ppm ha portato ad una stampa di maggior qualità, confermando anche i dati ottenuti nelle analisi SEM e nelle prove di trazione.

4. CONCLUSIONI

Il lavoro di ricerca presentato in questo elaborato ha avuto come obiettivo lo studio di nanocompositi a base di poliuretani termoplastici (TPU) rinforzati con diverse concentrazioni di grafene per l'utilizzo in stampa 3D, principalmente in *Fused Deposition Modeling* (FDM). In particolare, è stato rinforzato il TPU commerciale Elastollan® C 60 A HPM (BASF) a durezza Shore A 63 con 250, 1000 e 10000 ppm di grafene commerciale. Dopo aver ottimizzato i processi di preparazione dei formulati, dei filamenti e degli stampati 3D, questi sono stati caratterizzati mediante analisi termica dimostrando che sia il processo di preparazione sia il successivo processo di stampa non influiscono sulle proprietà termiche della matrice polimerica. La presenza di grafene sembra addirittura contrastare il lieve abbassamento di stabilità termica mostrato dal TPU in seguito al processo FDM.

Le analisi effettuate hanno evidenziato il comportamento anisotropo degli stampati 3D e sembrano suggerire che il grafene tenda a immobilizzare le macromolecole di TPU, rendendo il materiale più rigido e riducendone il ritorno elastico.

In generale, i dati ottenuti hanno mostrato risultati promettenti per i nanocompositi contenenti 1000 ppm di grafene in termini di stabilità, di qualità di stampa e di proprietà meccaniche.

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1 Preparazione nanocompositi TPU-grafene

Materiali

Un poliuretano termoplastico con durezza Shore A 63 e densità $1,17 \text{ g/cm}^3$, chiamato commercialmente Elastollan[®] C 60 A HPM (BASF) e da noi rinominato TPU60, è stato utilizzato come matrice. Il grafene impiegato come rinforzante è grafene ossido ridotto (rGO) commerciale. Il tetraidrofurano (THF, Sigma-Aldrich[®], purezza 99%) è stato utilizzato per solubilizzare il TPU e per disperdere il grafene.

Metodo di produzione

I pellet commerciali di TPU60 sono stati estrusi al fine di ottenere un filamento da cui si è partiti per la formulazione dei nanocompositi. È stato usato un estrusore monovite modello next1.0-advanced (3devo, The Netherlands), caratterizzato da quattro sezioni di riscaldamento lungo la vite. Per il materiale è stato impostato un profilo di temperatura 170/180/180/180C, con velocità della vite a 6,5 r.p.m. e diametro del filamento di 1,75 mm.

Per preparare ogni formulazione, il filamento di TPU60 è stato tagliato (segmenti di circa 1 cm) ed essiccato in stufa per tre ore a 80°C e poi solubilizzato in THF ad una concentrazione del 7,7% wt/v per 24 ore a 50°C sotto agitazione. La dispersione di grafene è stata preparata pesando la quantità di grafene necessaria ad ottenere la giusta concentrazione nel formulato finale (*Tabella 5.1*) e aggiungendo un volume di THF tale da ottenere una concentrazione di 0,77 mg/mL. La dispersione è stata così lasciata in agitazione per 24 h a temperatura ambiente. Successivamente, essa è stata sottoposta a sonicazione per 45 minuti tramite *bath sonicator* e per 50 minuti tramite *tip sonicator* (microtip con *amplitude* al 30%, *pulse on* di 5 secondi e *pulse off* di 2 secondi) in un bagno di acqua e ghiaccio. Completata la sonicazione, la dispersione di grafene è stata aggiunta alla soluzione di TPU. La miscela è stata così mantenuta in agitazione a 50°C per un'ora e mezza (*Figura 5.1a*), al termine della quale è stata sonicata per due ore tramite *tip sonicator* (tip con *amplitude* al 60%, *pulse on* di 5 secondi e *pulse off* di 2 secondi), anche in questo caso in un bagno di acqua e ghiaccio (*Figura 5.1b*). Infine, l'allontanamento del solvente (THF) è stato effettuato ponendo la miscela in una piastra Petri e riscaldata a 70-80°C. Completata l'evaporazione del

solvente (*Figura 5.1c*), il materiale ottenuto è stato tagliato in modo da ottenere dei pellet (*Figura 5.1d*), che sono stati successivamente estrusi per produrre il filamento utilizzabile per il 3D printing, previo essiccamento in stufa (80°C, 3 ore). Il formulato del TPU di riferimento (TPU-rif) è stato preparato seguendo la procedura appena descritta, senza alcuna aggiunta di grafene. Non potendo utilizzare una beuta con capacità più grande di 500 mL a causa di problemi di agitazione, i formulati TPU-G250 e TPU-G1000 sono stati preparati in tre batch da 20 g di TPU, mentre il TPU-G10000 è stato preparato in 4 batch da 15 g di TPU.

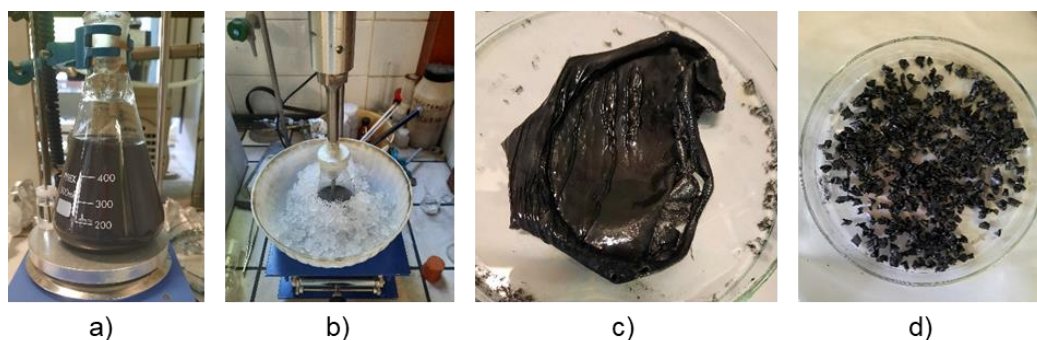


Figura 5.1 Soluzione di TPU-G10000 in THF (a); Sonicazione di TPU-G10000 con tip sonicator (b); TPU-G10000 dopo completa evaporazione del THF (c); Pellet di TPU-G10000 (d)

Tabella 5.1 Formulazioni nanocompositi e materiale di riferimento

Formulato	TPU (mg)	Grafene (mg)	Concentrazione (ppm)	Concentrazione (%)
TPU-rif	60	0	0	0
TPU-G250	60	15	250	0,025
TPU-G1000	60	60	1000	0,1
TPU-G10000	60	600	10000	1

5.2 3D printing

La stampa dei provini per la caratterizzazione termica e meccanica dei formulati è stata effettuata utilizzando la stampante Mustang M400 (Vepram, Italia) rappresentata in *Figura 5.2*. La creazione del modello digitale 3D dei provini è stata fatta tramite il software CAD Inventor, mentre come programma di *slicing* è stato utilizzato Simplify3D. Prima di ogni stampa, è stato applicato uno strato di lacca commerciale per capelli sul piano, al fine di favorire l'adesione del materiale. Al termine di ogni stampa, tale piano è stato lavato più volte con acqua per rimuovere lo strato di lacca formatosi.

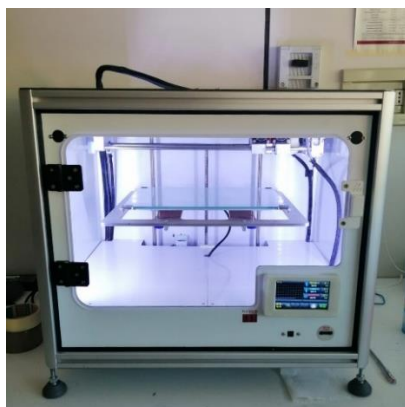


Figura 5.2 Stampante 3D Mustang M400

In *Tabella 5.2* sono mostrati i parametri impostati per la stampa di tutti i materiali formulati.

Tabella 5.2 Parametri di stampa impostati

<i>Ampiezza di estrusione (mm)</i>	0,46	<i>Velocità di stampa (mm/min)</i>	800
<i>Infill (%)</i>	100	<i>T estrusore (°C)</i>	260
<i>Diametro di estrusione (mm)</i>	0,4	<i>T letto di stampa (°C)</i>	T ambiente
<i>Altezza layer (mm)</i>	0,2	<i>Velocità di raffreddamento (%)</i>	60

5.3 Caratterizzazioni

Caratterizzazione spettroscopica

Lo strumento utilizzato per l'analisi FTIR-ATR è lo spettrofotometro Bruker modello Alpha con cristallo in diamante. Dopo aver tagliato con un cutter un pellet di TPU per ottenere una sezione piatta, ne è stata eseguita l'analisi ATR. Prima di procedere alla misurazione, la superficie del cristallo ATR è stata pulita con un panno inumidito di isopropanolo. L'analisi è stata condotta da 400 a 4000 cm^{-1} ed eseguendo 32 *scan* per ogni campione.

Le analisi Raman sono state condotte utilizzando un micro-spettrometro Renishaw Raman RM1000 interfacciato ad un microscopio Leica DMLM (obj. 5x, 20x, 50x, 20xUWLD), impiegando un laser ad Ar+ (514.5 nm, Pout=25mW) come sorgente. Per eliminare lo scattering di tipo Rayleigh, il sistema è dotato di un filtro notch. Il reticolo è un monocromatore con un passo di 1200 lines/mm. Il rivelatore è di tipo CCD (Charge-Coupled Device) raffreddato termoelettricamente (203 K). Il laser è stato focalizzato sul campione tal quale impiegando un obiettivo con ingrandimento 50x. Per ottimizzare il rapporto segnale rumore, è stato impostato il tempo per ogni singola

scansione su 10 secondi ed il numero di acquisizioni impiegato è stato di 4. Lo strumento è stato calibrato utilizzando un wafer di silicio (520 cm^{-1}). Gli spettri ottenuti sono stati successivamente elaborati impiegando il software ProcessIt Raman.

Analisi termica

Le proprietà termiche dei filamenti e degli stampati sono state valutate utilizzando il calorimetro a scansione differenziale DSC Q2000 (TA Instrument, USA) collegato al sistema di raffreddamento RCS. Tutti i campioni sono stati equilibrati alla temperatura di -90°C per 5 minuti e sottoposti ad un primo ciclo di riscaldamento da -90°C a 200°C , un secondo ciclo di raffreddamento fino a -90°C ed un terzo ciclo di riscaldamento fino a 200°C . Tutti i cicli sono stati effettuati con una rampa di temperatura di $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le analisi sono state eseguite effettuando tre ripetizioni per ogni materiale, utilizzando una quantità di campione compresa tra 3 e 4 mg e posta all'interno di un pan di alluminio chiuso. Quest'ultimo viene caricato in un alloggiamento dello strumento dedicato, dove un autocampionatore lo preleva e lo posiziona all'interno della cella d'analisi insieme al pan di riferimento.

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite con strumento TGA modello Q600 (TA Instrument, USA). Tutte le misure sono state effettuate in crogioli di platino con una quantità di campione di circa 10 mg. La rampa di riscaldamento utilizzata è stata di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente fino a 550°C in atmosfera inerte (azoto) seguita da uno step isoterma di 15 minuti in atmosfera ossidante (aria).

Misure della capacità termica (C_p)

Il calorimetro a scansione differenziale è stato anche utilizzato per misurare la capacità termica a pressione costante (C_p). Le analisi sono state condotte impostando una rampa di temperatura di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da 10°C a 60°C . In questo modo, il valore di C_p desiderato è stato ottenuto ad una temperatura intermedia tra i due estremi, ovvero 35°C .

Al fine di ricavare il valore di C_p , è necessario confrontare tre tracce DSC:

- il termogramma di una sostanza standard di riferimento, di cui è noto il calore specifico, che non varia nel tempo;
- il termogramma di un portacampione vuoto di riferimento;
- il termogramma del campione in esame.

Il materiale standard di riferimento utilizzato è lo zaffiro, caratterizzato da una capacità termica tabulata di 0,7961 J/(g°C) a 35°C [48]. Effettuando l'analisi di questo standard si ottiene il termogramma da cui ricavare il valore di capacità termica sperimentale a 35°C. Dal rapporto di quest'ultimo e il valore di capacità termica tabulato a 35°C (*Equazione 5.1*) è possibile ottenere il fattore di calibrazione della misura, utilizzato per le successive analisi dei campioni di interesse.

$$KCp = \frac{Cp \text{ tabulato } (35^{\circ}C)}{Cp \text{ sperimentale } (35^{\circ}C)} \quad 5.1$$

Le analisi successive alla calibrazione sono state eseguite sugli stampati di TPU-rif, TPU-G250, TPU-G1000 e TPU-G10000. Per le misure sono stati utilizzati pan di alluminio, precedentemente pesati tramite bilancia analitica prima di inserire i campioni all'interno. Sono state effettuate tre ripetizioni per ogni formulato, al fine di ottenere una quantità di prove statisticamente rilevante, utilizzando circa 10 mg di campione per ogni analisi.

Analisi CTE

Il coefficiente di espansione termica (CTE) dei formulati è stato studiato attraverso analisi termomeccanica (TMA). A tale scopo è stato utilizzato l'analizzatore dinamico meccanico modello 242 E Artemis (Netzsch, Germania). In questo tipo di analisi non viene applicata alcuna forza al campione, né dinamica né statica, e vengono monitorati i cambiamenti dimensionali in funzione della temperatura. A questo scopo è stato anzitutto impostato il *TMA mode* nel software collegato allo strumento, ed è stata poi inserita nei parametri meccanici una lieve forza statica pari a 0,05 N, mantenendo a 0 N la forza dinamica (*Tabella 5.3*). L'analisi è stata condotta da 30°C a 100°C, al fine di ottenere il CTE alla temperatura di utilizzo di tali materiali.

Tabella 5.3 Parametri meccanici impostati per l'analisi CTE in trazione e in compressione

Parametro	Valore
<i>Fattore proporzionale</i>	0
<i>Ampiezza target (μm)</i>	0
<i>Forza dinamica max (N)</i>	0
<i>Forza statica aggiunta (N)</i>	0,050

Lo studio è stato effettuato sia su campioni di forma cilindrica (diametro 15 mm spessore 5 mm), stampati con riempimento concentrico (*Figura 5.3a*), sia su campioni a forma di cuboide di dimensioni 30x5x2 mm, stampati con riempimento rettilineo e

angolo di deposizione di 0° (Figura 5.3b). Per ogni formulato sono stati stampati 3 provini.

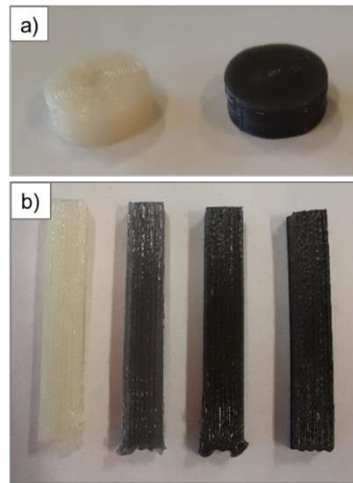


Figura 5.3 (a) Provini per TMA in compressione (asse z) di TPU-rif e TPU-G250; (b) provini per TMA in trazione (asse x) di TPU-rif, TPU-G250, TPU-G1000 e TPU-G10000

Analisi meccanica

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

Le prove di trazione sono state eseguite secondo la norma ISO37 tipo II, utilizzando il dinamometro Remet TC10, con una cella di carico di 1 KN. I provini sono stati stampati con *infill* 100% e seguendo le dimensioni riportate nella norma ISO37 tipo II. Sono state selezionate due diverse direzioni di stampa, così da ottenere per ciascun formulato tre provini con angolo di deposizione di 0° e tre con angolo di 90° (Figura 5.4).

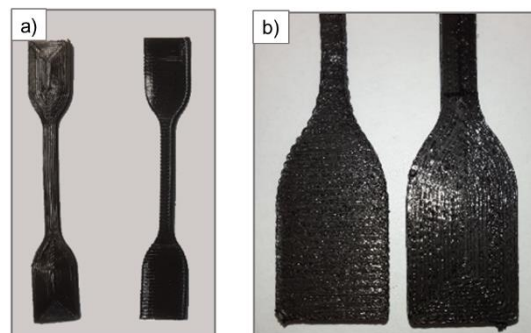


Figura 5.4 (a) Provini ad osso di cane TPU-G10000 stampati con angolo di deposizione di 90° (sinistra) e 0° (destra); (b) dettaglio angolo di deposizione di 90° (sinistra) e 0° (destra)

La prova di trazione è stata eseguita a 500 mm/min arrivando a rottura, misurando accuratamente il tratto utile di partenza per ciascun campione. L'analisi permette di acquisire la forza applicata e lo spostamento della traversa mobile. Conoscendo la lunghezza del tratto utile e la superficie del provino perpendicolare alla sollecitazione prima che venga applicata la forza, è stata ottenuta la curva *stress-strain*, da cui sono stati ricavati il modulo elastico (E), il carico massimo (σ_{\max}), il carico a rottura (σ_b) e la deformazione a rottura (ϵ_b). A causa della mancata rottura dei campioni stampati con angolo di deposizione di 0° non è stato possibile individuare il carico e la deformazione a rottura. È stato quindi determinato il ritorno elastico, confrontando la deformazione massima del tratto utile durante lo sforzo con la lunghezza misurata dopo 0, 30 e 60 minuti dal termine dell'analisi.

L'analisi dinamico meccanica è stata effettuata con lo strumento DMA modello 242 E Artemis (Netzsch, Germania) utilizzando gli aggraffaggi tipici della trazione. Il test è stato condotto su provini stampati di dimensioni 25x5x3 mm, *infill* al 100% e angolo di deposizione a 0° (Figura 5.5). Per ogni formulato sono state stampate tre ripetizioni, utilizzando un tratto utile di 10 mm, misurato con il calibro. Tutte le prove sono state eseguite partendo da una temperatura di -90°C , con l'utilizzo dell'azoto liquido, fino ad arrivare a 40°C con una velocità di riscaldamento di $2^\circ\text{C}/\text{min}$, applicando una frequenza di oscillazione di 1 Hz. Nel *range* di temperatura osservato sono stati valutati la caduta del modulo elastico in prossimità della temperatura di transizione vetrosa, individuando l'*onset* della curva che rappresenta il modulo in funzione della temperatura, e il relativo picco di rilassamento tramite misura del $\tan\delta$ in funzione della temperatura.

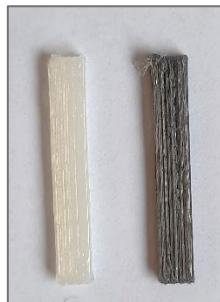


Figura 5.5 Provini stampati per prove DMA in trazione di TPU-rif (sinistra) e TPU-G250 (destra)

I parametri meccanici impostati sono riassunti in *Tabella 5.4*.

Tabella 5.4 Parametri meccanici impostati per analisi DMA in trazione

Parametro	Valore
<i>Fattore proporzionale</i>	1,100
<i>Ampiezza target (μm)</i>	50,00
<i>Forza dinamica max (N)</i>	7,500
<i>Forza statica aggiunta (N)</i>	0,100

Microscopia elettronica (SEM)

L'analisi SEM è stata condotta sui formulati stampati con la stessa geometria utilizzata nelle prove DMA in trazione, a seguito di frattura criogenica. Per eseguirla, ciascun campione è stato immerso nell'azoto liquido per 15 minuti, a seguito dei quali è stata effettuata la frattura con l'aiuto di due pinze per uso universale, anch'esse precedentemente immerse in azoto liquido. Lo strumento utilizzato è un microscopio elettronico a scansione della marca ZEISS, modello EVO50EP. Le immagini acquisite sono state realizzate con ingrandimenti di 100x e 500x ed un voltaggio di accelerazione di 20 KV.

Microscopia ottica digitale

La caratterizzazione morfologica degli stampati è stata effettuata mediante il microscopio KH-7700 (Hirox co Ltd, Giappone). Sono stati stampati campioni di dimensioni 25x5x0,2 mm, osservati sempre sulla superficie di fine stampa. Le immagini ottenute, agli ingrandimenti di 50x e 200x, sono state analizzate tramite il software *ImageJ*.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Redwood, F. Schöffner, and B. Garret, "The 3D Printing Handbook," *3D Hubs*, p. 304, 2017.
- [2] M. Bhuvanesh Kumar and P. Sathiya, "Methods and materials for additive manufacturing: A critical review on advancements and challenges," *Thin-Walled Struct.*, vol. 159, no. October 2020, 2021.
- [3] V. W. Sahana and G. T. Thampi, "3D printing technology in industry," *Proc. 2nd Int. Conf. Inven. Syst. Control. ICISC 2018*, no. Icisc, pp. 528–533, 2018.
- [4] S. C. Daminabo, S. Goel, S. A. Grammatikos, H. Y. Nezhad, and V. K. Thakur, "Fused deposition modeling-based additive manufacturing (3D printing): techniques for polymer material systems," *Mater. Today Chem.*, vol. 16, 2020.
- [5] C. Groth, J. W. Graham, and W. R. Redmond, "Three-Dimensional Printing Technology," vol. XLVIII, no. 8, pp. 475–485, 2014.
- [6] M. Manoj Prabhakar, A. K. Saravanan, A. Haiter Lenin, I. Jerin leno, K. Mayandi, and P. Sethu Ramalingam, "A short review on 3D printing methods, process parameters and materials," *Mater. Today Proc.*, no. xxxx, 2020.
- [7] F. Calignano *et al.*, "Overview on additive manufacturing technologies," *Proc. IEEE*, vol. 105, no. 4, pp. 593–612, 2017.
- [8] N. Shahrubudin, T. C. Lee, and R. Ramlan, "An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications," *Procedia Manuf.*, vol. 35, pp. 1286–1296, 2019.
- [9] S. V Murphy and A. Atala, "3D bioprinting of tissues and organs," *Nat. Biotechnol.*, vol. 32, no. 8, pp. 773–785, 2014.
- [10] J. Aho, J. P. Boetker, S. Baldursdottir, and J. Rantanen, "Rheology as a tool for evaluation of melt processability of innovative dosage forms," *Int. J. Pharm.*, vol. 494, no. 2, pp. 623–642, 2015.
- [11] O. S. Carneiro, A. F. Silva, and R. Gomes, "Fused deposition modeling with polypropylene," *Mater. Des.*, vol. 83, pp. 768–776, 2015.
- [12] T. N. A. T. Rahim, A. M. Abdullah, and H. Md Akil, "Recent Developments in Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing of Polymers and Their Composites," *Polym. Rev.*, vol. 59, no. 4, pp. 589–624, 2019.
- [13] A. Boschetto, V. Giordano, and F. Veniali, "3D roughness profile model in fused deposition modelling," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 19, no. 4, pp. 240–252, Jan. 2013.

- [14] P. D. I. Torino, "AM di PA / CF e funzionalizzazione laser di tracce conduttive," Politecnico Torino, 2019.
- [15] G. L. Goh *et al.*, "Additively manufactured multi-material free-form structure with printed electronics," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 94, no. 1, pp. 1309–1316, 2018.
- [16] A. Dey and N. Yodo, "A systematic survey of FDM process parameter optimization and their influence on part characteristics," *J. Manuf. Mater. Process.*, vol. 3, no. 3, 2019.
- [17] A. Jaisingh Sheoran and H. Kumar, "Fused Deposition modeling process parameters optimization and effect on mechanical properties and part quality: Review and reflection on present research," *Mater. Today Proc.*, vol. 21, pp. 1659–1672, 2020.
- [18] G. W. Melenka, J. S. Schofield, M. R. Dawson, and J. P. Carey, "Evaluation of dimensional accuracy and material properties of the MakerBot 3D desktop printer," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 21, no. 5, pp. 618–627, Jan. 2015.
- [19] P. M. Pandey, N. V. Reddy, and S. G. Dhande, "Real time adaptive slicing for fused deposition modelling," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 43, no. 1, pp. 61–71, 2003.
- [20] S. F. Costa, F. M. Duarte, and J. A. Covas, "Estimation of filament temperature and adhesion development in fused deposition techniques," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 245, pp. 167–179, 2017.
- [21] N. Watanabe, M. L. Shofner, N. Treat, and D. W. Rosen, "A model for residual stress and part warpage prediction in material extrusion with application to polypropylene," *Solid Free. Fabr. 2016 Proc. 27th Annu. Int. Solid Free. Fabr. Symp. - An Addit. Manuf. Conf. SFF 2016*, pp. 2437–2455, 2016.
- [22] M. D. Tabone, J. J. Cregg, E. J. Beckman, and A. E. Landis, "Sustainability Metrics: Life Cycle Assessment and Green Design in Polymers," *Environ. Sci. & Technol.*, vol. 44, no. 21, pp. 8264–8269, Sep. 2010.
- [23] C. G. Schirmeister, T. Hees, E. H. Licht, and R. Mülhaupt, "3D printing of high density polyethylene by fused filament fabrication," *Addit. Manuf.*, vol. 28, pp. 152–159, Aug. 2019.
- [24] P. Awasthi and S. S. Banerjee, "Fused deposition modeling of thermoplastic elastomeric materials: Challenges and opportunities," *Addit. Manuf.*, vol. 46, no. July, p. 102177, 2021.

- [25] J. G. Drobny, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. New York, UNITED STATES: Elsevier Science & Technology Books, 2007.
- [26] H. L. Tekinalp *et al.*, “Highly oriented carbon fiber–polymer composites via additive manufacturing,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 105, pp. 144–150, 2014.
- [27] S. Dul, L. Fambri, and A. Pegoretti, “Fused deposition modelling with ABS–graphene nanocomposites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 85, pp. 181–191, Jun. 2016.
- [28] R. Singh, S. Singh, and F. Fraternali, “Development of in-house composite wire based feed stock filaments of fused deposition modelling for wear-resistant materials and structures,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 98, pp. 244–249, Aug. 2016.
- [29] D. Kumar, D. D. Pagar, R. Kumar, and C. I. Pruncu, “Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials,” *Integr. Med. Res.*, vol. 8, no. 6, pp. 6354–6374, 2019.
- [30] J. B. Donnet and R. C. Bansal, *Carbon Fibers*. CRC Press, 1998.
- [31] W. A. K. Waseem S. Khan, Nawaf N. Hamadneh, “Polymer nanocomposites – synthesis techniques, classification and properties,” *Sci. Appl. Tailored Nanostructures*, pp. 50–67.
- [32] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “Graphene-based polymer nanocomposites,” *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 1, pp. 5–25, 2011.
- [33] L. Changgu, W. Xiaoding, K. J. W., and H. James, “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene,” *Science (80-.)*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, Jul. 2008.
- [34] Y. Zhu *et al.*, “Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010.
- [35] C. Si, Z. Sun, and F. Liu, “Strain engineering of graphene: A review,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 6, pp. 3207–3217, 2016.
- [36] A. A. Balandin *et al.*, “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, Mar. 2008.
- [37] M. Tanahashi, “Development of Fabrication Methods of Filler/Polymer Nanocomposites: With Focus on Simple Melt-Compounding-Based Approach without Surface Modification of Nanofillers,” *Materials*, vol. 3, no. 3. 2010.
- [38] C. Fiorenza, “Preparazione e caratterizzazione di nuovi nanocompositi elastomerici mediante stampa 3D,” Università di Bologna, 2020.

- [39] S. Robert M., W. Francis X., and K. Davide J., *Spectrometric identification of organic compounds*, 7th ed. John Wiley & sons, 2005.
- [40] S. Claramunt, A. Varea, D. López-Díaz, M. M. Velázquez, A. Cornet, and A. Cirera, "The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 18, pp. 10123–10129, 2015.
- [41] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013.
- [42] L. Xuesong *et al.*, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils," *Science (80-.)*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, Jun. 2009.
- [43] I. Childres, L. A. Jauregui, W. Park, H. Caoa, and Y. P. Chena, "Raman spectroscopy of graphene and related materials," *New Dev. Phot. Mater. Res.*, pp. 403–418, 2013.
- [44] D. Parobek, G. Shenoy, F. Zhou, Z. Peng, M. Ward, and H. Liu, "Synthesizing and Characterizing Graphene via Raman Spectroscopy: An Upper-Level Undergraduate Experiment That Exposes Students to Raman Spectroscopy and a 2D Nanomaterial," *J. Chem. Educ.*, vol. 93, no. 10, pp. 1798–1803, 2016.
- [45] D. K. Chattopadhyay and D. C. Webster, "Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 10, pp. 1068–1133, 2009.
- [46] A. K. Geim, "Graphene : Status and Prospects," vol. 324, no. June, pp. 1530–1535, 2009.
- [47] Y. Liu, X. Ge, and J. Li, "Graphene lubrication," *Appl. Mater. Today*, vol. 20, p. 100662, 2020.
- [48] T. Analysis and T. S. Experiments, "Sapphire Specific Heat Capacity Literature Values," *TA Instrum.*, pp. 2–5, 1992.