

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali**

***ANALISI E OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO DI  
STAMPA 3D PER LO SVILUPPO DI COMPONENTI DI  
SCARPONI DA SCI IN TPU***

*Relatore: Prof. Michele Modesti*  
*Correlatori: Prof. Carlo Boaretti*  
*Ing. Silvia Zanatta*

*Laureanda: Margherita Mastrangelo*

ANNO ACCADEMICO 2022 - 2023



*A Nonno Filippo*



# *Riassunto*

Il seguente lavoro di tesi fa parte del progetto regionale SAFE (*Smart creAtivity for saFety and rEstart*) e si pone l'obiettivo di identificare un'opportuna combinazione di tecnologie e materiali per la stampa 3D orientato allo sviluppo di componenti polimerici di scarponi da sci effettivamente mimetici le prestazioni degli stessi componenti realizzati attraverso tecnologie tradizionali.

Punto di partenza dello studio è stata una ricerca bibliografica per la valutazione delle caratteristiche dei principali materiali commerciali utilizzati nella produzione di gambetti per scarponi da sci. Sono state identificate tre classi di materiali polimerici, nello specifico polipropilene (PP), poliammide 12 (PA12) e poliuretano termoplastico (TPU), adatti alla produzione con tecnologie tradizionali, nonché prototipabili con tecnologia additiva FDM (*Fused Deposition Modeling*). Le proprietà meccaniche di tali materiali sono state inoltre incrementate mediante lo sviluppo di *compounds* con diversi tipi di additivi in diverse percentuali e per ogni materiale è stato selezionato il corrispondente additivo più idoneo e la percentuale più performante.

Parallelamente sono state effettuate prove di stampa 3D dei tre materiali non additivati e prove meccaniche sui campioni realizzati, ovvero test di flessione e di resistenza all'urto a diverse temperature, al fine di valutare l'effetto dei parametri di stampa sulle performance del prodotto. Lo studio è stato poi indirizzato verso l'approfondimento del solo TPU, scelto per la sua miglior stampabilità e sul quale è stata effettuata un'ottimizzazione dei parametri più rilevanti sul processo di stampa 3D attraverso un approccio statistico basato sul metodo *Design of Experiment* (DoE). I campioni prodotti sono stati caratterizzati a livello meccanico, mentre caratterizzazioni termiche e reologiche hanno permesso di verificare eventuali variazioni di natura fisico-strutturale nei polimeri stampati.

In conclusione questa ricerca ha individuato quali materiali tra quelli idonei alla realizzazione di gambetti per scarponi da sci, mostrino maggiori potenzialità a livello di processabilità e prestazioni funzionali nel contesto della produzione additiva, al fine di permettere il passaggio da tecnologie di stampa tradizionali a metodi innovativi, rispettando gli obiettivi di rigidità e resistenza richiesti per l'applicazione finale.



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>11</b>
<b>CAPITOLO 1 – ADDITIVE MANUFACTURING</b> .....	<b>15</b>
1.1 INTRODUZIONE AL PROCESSO.....	15
1.2 TECNOLOGIE PRINCIPALI.....	16
1.2.1 Fused Deposition Modeling (FDM).....	17
1.2.1.1 Processo FDM nel settore dei polimeri.....	18
1.2.1.2 Polipropilene (PP).....	18
1.2.1.3 Poliammide 12 (PA12) .....	19
1.2.1.4 Poliuretano Termoplastico (TPU).....	19
1.2.1.5 Parametri di stampa .....	20
1.3 STAMPA 3D NELLO <i>SPORTSYSTEM</i> [3] .....	21
1.4 SCARPONE DA SCI [17].....	24
1.4.1 La stampa 3D per gli scarponi.....	28
<b>CAPITOLO 2 – BLEND POLIMERICI</b> .....	<b>31</b>
2.1 DEFINIZIONE E CONCETTI DI MISCIBILITÀ E COMPATIBILITÀ .....	31
2.2 TERMODINAMICA.....	34
2.3 MORFOLOGIA DEI <i>BLEND</i> POLIMERICI.....	40
<b>CAPITOLO 3 – DESIGN OF EXPERIMENT (DoE)</b> .....	<b>43</b>
3.1 INTRODUZIONE E GLOSSARIO .....	43
3.2 PRINCIPI BASE .....	45
3.2.1 Linee guida per la pianificazione degli esperimenti.....	46
3.3 ANALISI DEI RISULTATI.....	47
3.3.1 Metodo delle superfici di risposta .....	47
3.4 INDICI STATISTICI PER VALUTARE LA BONTÀ DI UN MODELLO.....	49
<b>CAPITOLO 4 – MATERIALI POLIMERICI UTILIZZATI</b> .....	<b>55</b>
4.1 MATERIALI PER GLI SCARPONI DA SCI [17].....	55
4.2 POLIPROPILENE.....	56
4.3 POLIAMMIDE 12.....	57
4.4 POLIURETANO TERMOPLASTICO .....	59

4.5	ADDITIVI [26], [27] .....	61
4.5.1	EMAcO (Elvaloy™ AC 1224).....	62
4.5.2	MBS (Paraloid™ EXL-2650J).....	63
4.5.3	SEBS-g-MAH (Europrene® SOL THX3300) .....	63
4.5.4	E-MA-GMA (Lotader® AX8900) .....	64
4.5.5	SEBS (Megol IA60PUG / SH70A).....	65
4.5.6	Etilene-Octene (Engage 8401) .....	65
4.5.7	E-VA-CO (Elvaloy 742).....	66
4.5.8	EAcO (Fusabond AEB560D).....	66
4.5.9	TPE (Kraiburg TPE).....	66
<b>CAPITOLO 5 – METODI DI LAVORAZIONE E CARATTERIZZAZIONE .....</b>		<b>69</b>
5.1	FORMATURA .....	69
5.1.1	Essiccazione e rilevazione dell'umidità residua.....	70
5.1.2	Estrusione.....	72
5.1.3	Stampaggio ad iniezione.....	74
5.1.4	Stampa 3D .....	76
5.2	CARATTERIZZAZIONE REOLOGICA [28].....	77
5.3	CARATTERIZZAZIONE MEDIANTE SPETTROSCOPIA INFRAROSSA.....	79
5.4	CARATTERIZZAZIONE MECCANICA .....	82
5.4.1	Prova di flessione [29].....	83
5.4.2	Prova di durezza Shore-D.....	85
5.4.3	Prova di resistenza all'impatto Izod [30].....	87
5.5	CARATTERIZZAZIONE TERMICA [31].....	89
5.5.1	Calorimetria differenziale a scansione (DSC).....	90
5.5.2	Analisi termogravimetrica (TGA) .....	95
<b>CAPITOLO 6 – INDIVIDUAZIONE DEI <i>BLEND</i> OTTIMALI .....</b>		<b>97</b>
6.1	SELEZIONE PRELIMINARE CON SOFTWARE CES .....	97
6.2	ANALISI PER LA VALUTAZIONE DEI <i>BLEND</i> .....	98
6.2.1	Analisi termiche [33].....	101
6.2.1.1	Analisi DSC .....	101
6.2.1.2	Analisi TGA.....	108
6.2.2	Spettroscopia infrarossa.....	111
6.2.3	Prove meccaniche.....	114

6.2.3.1 Prove di flessione.....	115
6.2.3.2 Prove di resistenza all'impatto.....	117
6.2.3.3 Prove di durezza .....	119
6.3 CONFRONTO <i>BLEND</i> .....	121
<b>CAPITOLO 7 – OTTIMIZZAZIONE DELLA STAMPA 3D.....</b>	<b>123</b>
7.1 PROVE DI STAMPA 3D.....	123
7.1.1 Polipropilene [15].....	127
7.1.2 Poliammide 12 [6].....	129
7.1.3 Poliuretano termoplastico [41].....	130
7.2 PROGETTAZIONE DEGLI ESPERIMENTI.....	132
7.3 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DELLE <i>RUN</i> .....	135
7.3.1 Valutazione prima risposta.....	135
7.3.1.1 Risultati sperimentali .....	135
7.3.1.2 Elaborazione del modello .....	136
7.3.2 Valutazione seconda risposta .....	144
7.3.2.1 Risultati sperimentali .....	144
7.3.2.2 Elaborazione del modello .....	145
7.3.3 Valutazione terza risposta .....	151
7.3.3.1 Risultati sperimentali .....	151
7.3.3.2 Elaborazione del modello .....	152
7.3.3.3 Validazione del modello .....	159
7.3.4 Valutazione quarta risposta .....	159
7.3.4.1 Risultati sperimentali .....	159
7.3.4.2 Elaborazione del modello .....	160
7.4 ANALISI DEI CAMPIONI.....	166
7.4.1 Caratterizzazione termica.....	167
7.4.2 Caratterizzazione reologica.....	168
7.4.3 Spettroscopia infrarossa .....	169
7.4.4 Osservazioni su campioni stampati a 45°.....	170
7.5 STAMPA 3D DI GAMBETTI .....	172
<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>177</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>181</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....</b>	<b>185</b>



# *Introduzione*

Il settore *sportssystem* rappresenta una delle aree di specializzazione del Veneto, dove la regione mostra un elevato livello di competitività a livello sia europeo che mondiale. E' quindi un preciso interesse quello di mantenere e ampliare tale livello mediante un progressivo percorso di innovazione tecnologica mirato ad un continuo potenziamento di tale settore. Ciò emerge come necessità imprescindibile per permettere di intercettare le nuove tendenze di mercato al fine di soddisfare esigenze sempre più specifiche dei clienti moderni. In questo contesto si inserisce il progetto SAFE (*Smart creAtivity for saFety and rEstart*) finanziato dalla regione Veneto nell'ambito del bando per il sostegno a progetti di Ricerca e Sviluppo realizzati dalle Reti Innovative Regionali e dai Distretti Industriali in relazione al programma POR-FESR 2014-2020. Tale progetto, articolato tramite una serie di attività di Ricerca Industriale e di Sviluppo Sperimentale innovative e coordinate, mira a trasformare i sistemi delle aziende coinvolte rendendoli capaci di assicurare nuovi modelli di consumo ed esigenze (sicurezza, trasformazione digitale, sostenibilità, ecc) con il passaggio da un approccio tradizionale, basato su attività manuali e semi-artigianali, ad un approccio virtuale. Attraverso questo cambio di paradigma si vuole quindi puntare ad una metodica di lavoro ottimizzata in grado di garantire condizioni di resilienza delle attività produttive delle aziende interessate anche in contesti difficili come quello pandemico, sulla scorta dell'esperienza derivante dal COVID-19. In particolare, la sinergia delle attività nel contesto *sportssystem* ha come obiettivo la ricerca di tecnologie di manifattura additiva, nonché l'identificazione e l'ottimizzazione di materiali per stampa 3D, con lo scopo di realizzare prototipi funzionali di prodotto in grado di replicare le proprietà di prodotto ottenibili attraverso le tecnologie tradizionali. I risultati derivanti da tali attività di ricerca risultano quindi collocarsi in una prospettiva di progressivo avvicinamento ad utilizzo sistematico della tecnologia di manifattura additiva garantendo benefici in termini di riduzione dei costi di progettazione, personalizzazione di prodotto, realizzazione autonoma di piccole serie e sensibile riduzione delle interazioni sociali in fase di sviluppo prodotto. La combinazione di tecniche e tecnologie CAD, FEM e di stampa 3D, permette infatti la riduzione delle interazioni fisiche tra differenti figure professionali, fornendo una rete virtuale di lavoro

caratterizzato da sicurezza, efficienza e indipendenza. Se da un lato questa prospettiva si basa sulle potenzialità della stampa 3D è altrettanto vero che un effettivo raggiungimento di tali traguardi non può prescindere dall'impiego di materiali sempre più performanti in grado di integrarsi adeguatamente con le tecnologie di manifattura additiva a disposizione sul mercato. Si rende quindi necessaria un'attività di ricerca finalizzata all'ottimizzazione di materiali e tecnologie di stampa 3D capaci di permettere lo sviluppo di prodotti funzionali con performance analoghe a quelli da tecnologia tradizionale in relazione alle specifiche caratteristiche dei prodotti delle aziende coinvolte nel progetto.

Nel dettaglio, le attività svolte per la realizzazione di questa tesi, riguardano tecnologie di prototipazione rapida nel settore sportivo, incentrate in particolare sulla produzione di gambetti in materiale plastico di scarponi da sci, tipicamente contraddistinti dall'impiego di materiali polimerici ad elevate prestazioni. Per questo settore, l'impiego di tecnologie di manifattura additiva mostra un notevole potenziale nel poter garantire continuità produttiva, libertà di design e maggiore grado di personalizzazione del prodotto, riducendo al contempo le tempistiche di sviluppo prototipale di nuovi modelli [1].

La prima fase del progetto ha previsto l'identificazione di materiali adatti al processo di stampa 3D in relazione ai materiali tradizionalmente utilizzati per la produzione di gambetti per scarponi da sci. Una volta individuate le tre famiglie di materiali più adatte (polipropilene, poliuretano termoplastico e poliammide) le proprietà meccaniche di tali materiali sono state incrementate mediante l'utilizzo di diversi tipi di additivi in diverse percentuali. Quindi si è effettuata la caratterizzazione dei materiali per verificare l'idoneità delle caratteristiche richieste al prodotto: sono stati realizzati provini standardizzati mediante stampa ad iniezione e per ogni materiale è stato selezionato il *blend* più performante con l'obiettivo di ottenere una comparazione con le prestazioni necessarie.

La seconda fase ha riguardato la valutazione delle tecnologie di produzione additiva, considerando le tecnologie attualmente disponibili sul mercato e di potenziale interesse per l'obiettivo dello studio. Dopo aver identificato la tecnologia FDM come miglior compromesso, sono state effettuate prove di stampa 3D sui vari materiali selezionati nella prima fase, in assenza di additivi. Identificate le condizioni di lavorazione dei materiali

sono state realizzate prove meccaniche di flessione e resistenza all'urto su corrispondenti campioni al fine di valutare l'effetto dei parametri di stampa sulle performance del prodotto. L'analisi è stata poi indirizzata verso lo studio del solo poliuretano (TPU), scelto per la sua miglior stampabilità e per il suo vasto utilizzo nel contesto del prodotto di riferimento. È stata quindi effettuata, per questo materiale, un'ottimizzazione dei parametri più rilevanti sul processo di stampa 3D attraverso un approccio statistico con il metodo *Design of Experiment* (DoE) e i campioni così prodotti sono stati caratterizzati a livello meccanico e confrontati con le prestazioni fornite dai materiali tradizionali a livello di campione prodotto mediante stampaggio ad iniezione.

La tesi si sviluppa in sette capitoli. Nel primo capitolo si definiscono l'*Additive Manufacturing* e le principali tecniche di stampa 3D, con analisi più approfondita sul processo FDM e alla sua applicazione nel settore sportivo, oggetti di studio. Nel secondo capitolo vengono espone le principali nozioni sui *blend* polimerici, mentre nel terzo capitolo sono presentati i concetti di progettazione degli esperimenti, attraverso il metodo DoE. Il quarto capitolo è dedicato alla descrizione dei materiali e degli additivi impiegati nel progetto e il quinto raccoglie i metodi di analisi e la strumentazione utilizzata. Infine gli ultimi due capitoli sono riservati alla raccolta dei dati sperimentali delle due fasi sopra citate, e alla valutazione degli output ottenuti dalle analisi statistiche, riferite alla stima dell'effetto delle variazioni dei parametri di stampa 3D.



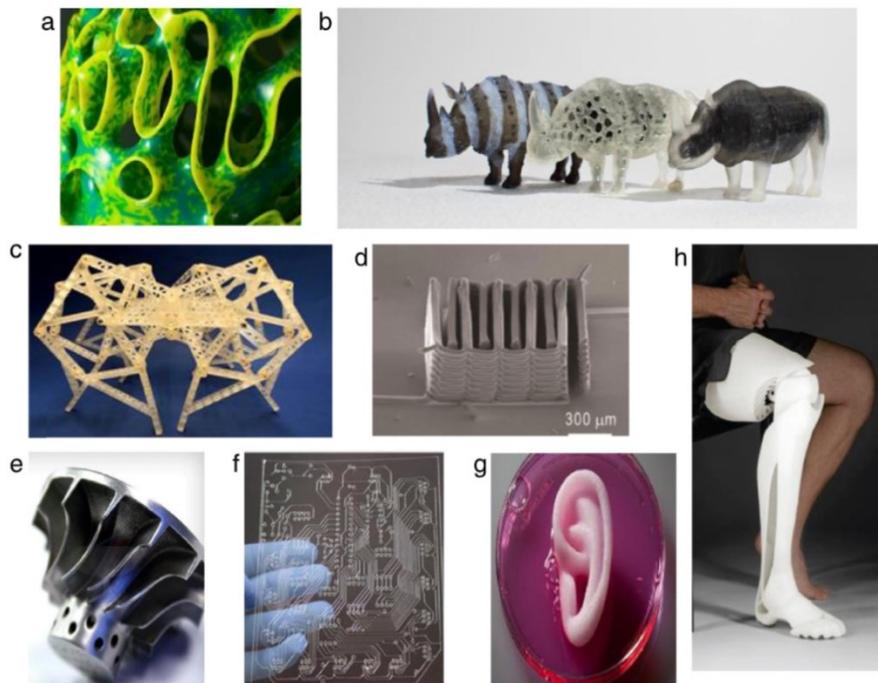
# Capitolo 1

## *Additive Manufacturing*

Il primo capitolo è dedicato ad una breve introduzione al settore dell'*Additive Manufacturing* (AM), ovvero alla tecnologia di stampa 3D, e in particolare al metodo FDM (*Fused Deposition Modeling*), utilizzato nelle attività di ricerca per la realizzazione di questa tesi e alla sua applicazione in ambito di materiali polimerici e dello *sport system*.

### 1.1 Introduzione al processo

Il processo di stampa 3D è una tecnica di manifattura additiva utilizzata per la fabbricazione di componenti attraverso la loro preliminare modellazione mediante opportuni software di progettazione. Inizialmente era utilizzato in ambito architettonico e di design per produrre prototipi a funzione estetica grazie alla sua rapidità di realizzazione e ai bassi costi, mentre negli ultimi anni si è poi diffuso in diversi settori, grazie al costante sviluppo della tecnologia e al continuo ampliamento della gamma di materiali utilizzabili. Il successo di questa tecnologia è dovuto ai suoi diversi vantaggi, inclusa la possibilità di realizzare geometrie complesse con precisione, il basso consumo di materiale, la flessibilità nel design di prodotto nonché la possibilità di modificare e personalizzare il progetto facilmente e velocemente; non sono necessari costi aggiuntivi per stampi e utensili e risulta quindi molto vantaggiosa soprattutto per piccole produzioni. Alcuni esempi di oggetti stampati 3D sono rappresentati in *Figura 1.1*. D'altro canto è importante sottolineare come risulti nota una dimostrata riduzione delle proprietà meccaniche rispetto agli stessi componenti realizzati con tecnologie tradizionali e un comportamento anisotropo dovuto alle modalità di realizzazione del prodotto, che ne limitano alcune applicazioni [2].



**Figura 1.1:** Esempi di applicazioni della stampa 3D: (a) forme artistiche ispirate alla natura, (b) rinoceronti stampati con OpenFab, (c) meccanismo della locomotiva Theo Jansen, (d) batteria ricaricabile agli ioni di litio, (e) turbina metallica stampata con DMLS, (f) PCB fabbricato utilizzando una stampante a metallo liquido, (g) orecchio artificiale, (h) arto protesico [42]

## 1.2 Tecnologie Principali

Grazie all'elevata richiesta di stampare prodotti complessi e a precisa rifinitura, sono stati sviluppati diversi metodi di stampa 3D, in grado di realizzare rapidamente i componenti riducendo i costi per utensili, personale e tempo di produzione. Il più comune è il metodo FDM, *Modellazione a Deposizione Fusa*; altre tecnologie sono la *Stereolitografia* (SLA), la *stampa a polvere* (BJET), l'*Inkjet Printing*, la *Deposizione ad Energia Diretta* (DED), la *Fusione Laser Selettiva dei Metalli* (DMLS), ecc. A seconda del processo, la materia prima può essere diversa e sotto forma di filamento, liquido, polvere, pellet o pellicole. Questa moltitudine di combinazioni di processi e materiali rende più complessa l'identificazione del giusto approccio e del materiale più idonei per una data applicazione. Infatti per ogni applicazione è necessario fare considerazioni sull'applicabilità del processo per un dato materiale, sui costi e il tempo, sulla finitura superficiale, sulla

precisione dei parametri richiesti e sulle proprietà meccaniche [3]. Tutti i processi AM prevedono la realizzazione di un modello digitale attraverso software di progettazione.

### ***1.2.1 Fused Deposition Modeling (FDM)***

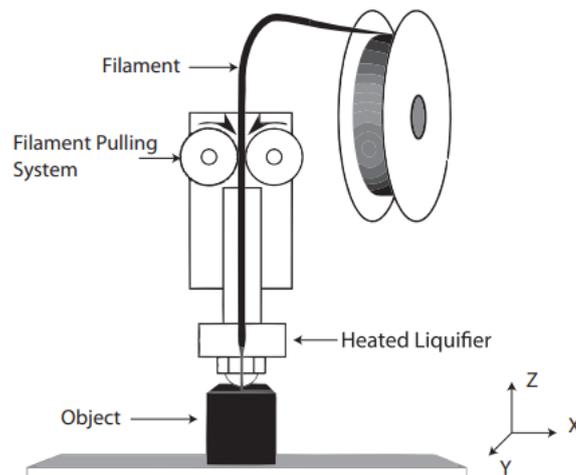
La procedura inizia con la creazione di un prototipo mediante software di progettazione, inserito poi nel sistema di lavoro dell'FDM.

Un filamento continuo di materiale, raccolto in una bobina, è utilizzato per stampare il componente *layer-by-layer*: il filamento è scaldato da un ugello al di sopra della sua temperatura di fusione, per raggiungere lo stato semi-liquido, ed è estruso su un piano a sua volta riscaldabile (*Figura 1.2*).

Nonostante sia utilizzata soprattutto per materiali plastici, non tutti i materiali polimerici sono adatti a tale tecnologia. La possibilità di realizzare un componente con questo metodo risiede nella proprietà termoplastica del filamento, che determina la capacità del materiale di fondere creando un legame tra i *layer* stampati e di solidificare a temperatura ambiente dopo l'estrusione per mantenere la struttura richiesta.

Come già accennato, è il metodo più diffuso grazie al suo basso costo, alla capacità di riprodurre geometrie complesse con facilità e alla semplicità di modifica del prototipo; è però riscontrata una riduzione delle proprietà meccaniche dei prodotti così realizzati e la struttura *layer-by-layer* riduce la qualità superficiale e l'isotropia, inoltre i tempi di realizzazione dei manufatti sono molto lunghi [2].

La prima criticità riscontrata nel processo riguarda il filamento. Idealmente il filamento utilizzato ha una superficie liscia con sezione circolare a diametro costante; in realtà durante la sua produzione, un raffreddamento differenziale, e quindi un ritiro direzionale, può portare alla sua ovalizzazione, che può provocare una deposizione disomogenea durante la fase di stampa dovuta al flusso irregolare del materiale. Un altro aspetto critico riguarda la scelta del materiale da processare: le caratteristiche reologiche sono determinanti per la possibilità di applicazione del processo e per la qualità del prodotto finale [4]. Infine la regolazione dei parametri di stampa risulta molto delicata ed è necessaria all'ottimizzazione dei risultati ottenuti.



**Figura 1.2:** Schema di tecnologia FDM [40]

### **1.2.1.1 Processo FDM nel settore dei polimeri**

Attualmente, il 51% dei prodotti realizzati da sistemi di *Additive Manufacturing* è in materiale plastico. Questo perché tali materiali non solo presentano criteri idonei alla processabilità mediante questa tecnologia, ma rendono anche i processi FDM più gestibili e ottimali. I polimeri inizialmente più utilizzati sono stati il PLA (acido polilattico) e l'ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene). Recentemente sta crescendo lo studio sul PP (polipropilene), essendo il polimero più diffuso nella vita di tutti i giorni, sulle PA (poliammidi) e su molti altri polimeri [5]. In sede di tesi verranno testati con tecnologia FDM il polipropilene (PP), la poliammide 12 (PA12) e il poliuretano termoplastico (TPU).

### **1.2.1.2 Polipropilene (PP)**

Il polipropilene è uno dei polimeri termoplastici semicristallini più diffusi ed è caratterizzato da bassa densità e basso costo. Le sue applicazioni riguardano diverse industrie, come quella militare, quella automobilistica, quella tessile, il packaging e così via. Ha basso punto di fusione (circa 160°C) e transizione vetrosa tra -20°C e +20°C. La ragione per cui il PP puro è difficile da processare con tecnologia FDM, è legata alla sua contrazione e reologia; per questo le sue proprietà meccaniche sono tipicamente incrementate attraverso la miscelazione con additivi. A causa del suo alto grado di

cristallinità, il PP mostra infatti elevato ritiro durante il raffreddamento che provoca appunto distorsioni del pezzo stampato; inoltre il polimero mostra scarsa adesione con qualsiasi altro materiale, rendendo più complesso lo stampaggio [4].

### ***1.2.1.3 Poliammide 12 (PA12)***

Il PA12 (o Nylon 12) è un materiale termoplastico semicristallino prodotto dalla polimerizzazione di apertura dell'anello del laurolattame. Grazie alla sua resistenza alle alte temperature, agli alcoli e a diverse sostanze chimiche, è particolarmente adatto alle applicazioni meccaniche e tecniche. È molto elastico, quindi molto resistente a carichi statici e dinamici; è inoltre biocompatibile ed ha elevata rigidità e durezza, trovando larga applicazione e grazie a tali caratteristiche in differenti settori. Ha una temperatura di fusione tra 170-180°C e la transizione vetro  
sa tra 40-50°C. Le sue proprietà meccaniche e termiche lo rendono uno dei materiali più performanti per la stampa 3D, per la realizzazione di prototipi funzionali, assemblaggi complessi e componenti resistenti. Essendo un materiale igroscopico necessita essiccazione prima di essere lavorato.

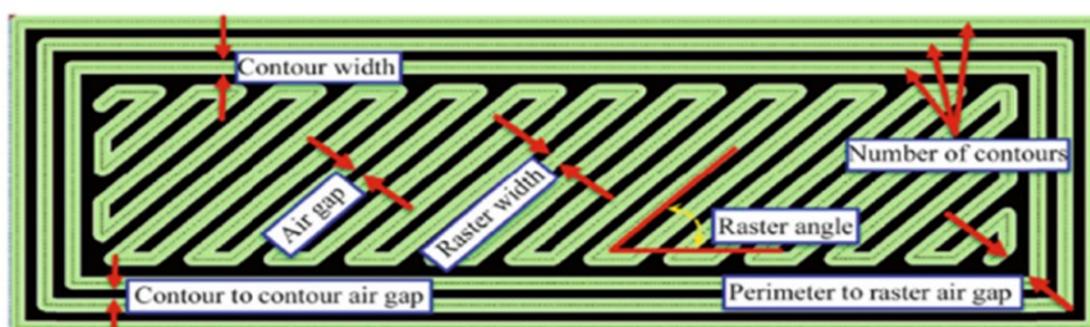
### ***1.2.1.4 Poliuretano Termoplastico (TPU)***

Il TPU è uno dei materiali termoplastici più versatili; fornisce un elevato numero di combinazioni di proprietà fisiche, che lo rendono adatto a molteplici utilizzi. È un materiale termoplastico elastico con elevata resistenza alle abrasioni, agli urti e alle sostanze chimiche. Comunemente utilizzato per produrre guarnizioni, cavi, fili e flessibili ma anche utensili elettrici, articoli sportivi, dispositivi medici, calzature, oltre ad essere spesso impiegato come modificatore di impatto per altri polimeri.

Ha una temperatura di fusione nel range 135-220°C e la transizione vetrosa tra -50 e -30°C. Quando prodotto mediante manifattura additiva, è impiegato comunemente nel settore automobilistico, delle calzature, per le cover di cellulari e altri apparecchi elettronici. Essendo un materiale igroscopico necessita essiccazione prima di essere lavorato.

### 1.2.1.5 Parametri di stampa

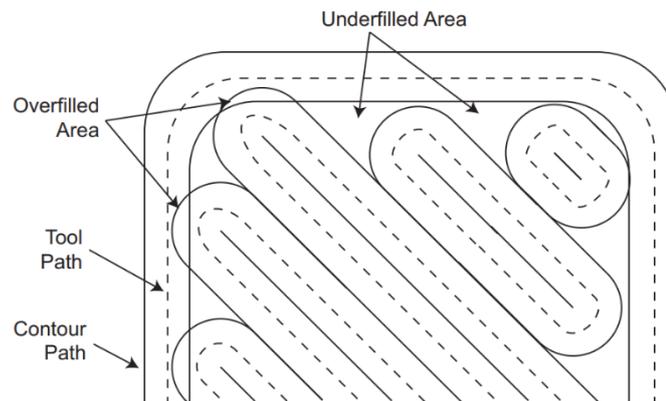
Dopo diverse ricerche in letteratura ([6]–[14]) è risultato chiaro che molti parametri di stampa hanno notevole impatto sulla qualità e sulle caratteristiche dei prodotti ottenuti. Il primo aspetto riguarda il materiale costituente il filamento, additivi utilizzati e precisione geometrica del filamento stesso. Il secondo aspetto considera invece i parametri che influenzano il processo; questi possono essere divisi in due categorie a seconda che si tratti di parametri della stampante FDM o dei parametri di stampa stessi. Tra i parametri ottimizzabili della stampante si ha la temperatura dell'ugello e il suo diametro, e la temperatura della piattaforma. Alcuni dei parametri regolabili per il processo sono invece l'angolo di riempimento, la percentuale di riempimento, lo spessore dei *layer*, lo spessore e il numero delle *shell*, la velocità di stampa e di raffreddamento e la sovrapposizione dei tratti stampati. Risulta quindi difficile determinare una combinazione ottimale di tutti i fattori e parametri che produca le migliori qualità e proprietà del prodotto. Nella *Figura 1.3* è rappresentato il percorso dell'utensile in fase di stampa con alcuni parametri: *contour width* si riferisce allo spessore del contorno che circonda la zona riempita; è possibile realizzare più di un contorno (*number of contours*); *raster angle* è l'angolo di riempimento della zona interna e può essere impostato ad un angolo compreso tra  $0^\circ$  e  $90^\circ$ ; *raster width* è lo spessore del riempimento. La figura mostra inoltre le possibili zone in cui può esserci un *air gap* che varia a seconda della percentuale di riempimento.



*Figura 1.3: Schema percorso utensile tecnica FDM [5]*

La *Figura 1.4* mostra invece i possibili riempimenti: tratti vicini possono essere sovrapposti con il risultato di un eccesso di materiale; tratti distanti possono generare spazi e quindi minima o inesistente adesione tra di essi, indebolendo la struttura.

Comprendere l'interdipendenza dei parametri di processo, del materiale e del comportamento meccanico dei campioni stampati con processo FDM, è necessario a valutare se i manufatti possano soddisfare i requisiti meccanici specifici per le applicazioni per le quali sono fabbricati. I parametri chiave che influenzano le proprietà meccaniche sono: *air gap* tra i tratti, l'angolo di riempimento, lo spessore del *layer* e la densità di riempimento. È stato osservato che valori superiori di spessore del *layer* e inferiori di *air gap* migliorano le proprietà meccaniche. Data la complessa influenza di questi parametri sulle proprietà meccaniche del pezzo finale, è necessario capire il loro effetto congiunto. Considerando però la grande varietà di stampanti 3D, materiali e combinazione di parametri, non è possibile ottenere una valutazione generica, per cui non è possibile prevedere quali risultati si possano ottenere se un insieme di parametri ottimali per una combinazione macchina/polimero/parametri venga applicato ad altre stampanti 3D [10].



**Figura 1.4:** Illustrazione diversi percorsi ugello FDM [40]

Poiché come accennato non ci sono parametri assoluti sulle condizioni di stampa, si sono effettuate diverse prove, descritte nel capitolo 7, per determinare le condizioni ottimali a partire da alcuni valori trovati in letteratura [15].

### 1.3 Stampa 3D nello *Sportssystem* [3]

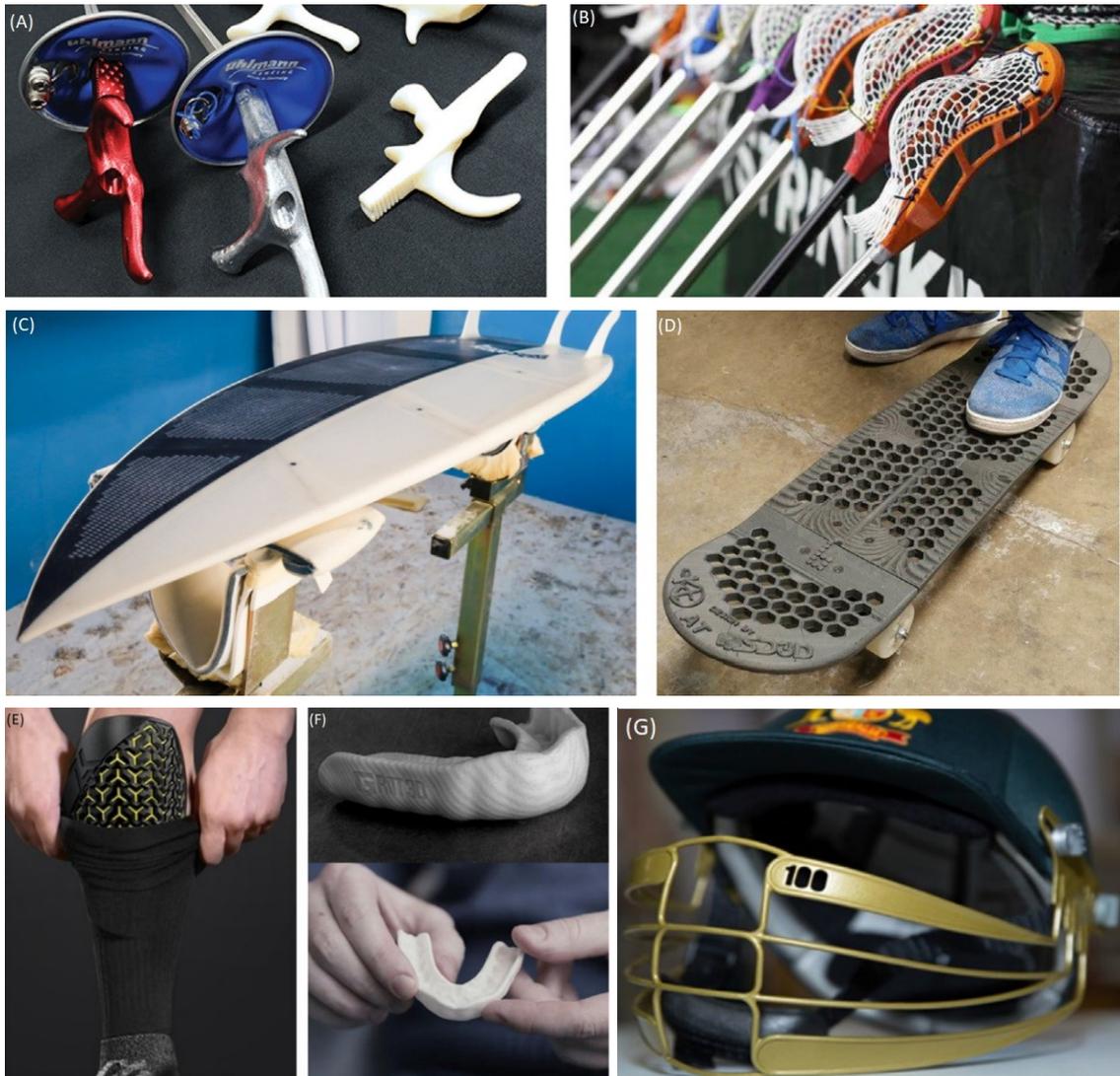
L'ottimizzazione della progettazione di attrezzature sportive realizzate con materiali termoplastici è un processo che richiede una notevole quantità di tempo e costi elevati poiché viene eseguito con un approccio per tentativi che richiede la modifica degli stampi

utilizzati per produrre i componenti. Questo approccio tradizionale prolunga il tempo di realizzazione di un nuovo prodotto e incide significativamente sui costi finali. Tale aspetto è diventato più critico negli ultimi anni a causa dell'elevata domanda e dell'aumento della richiesta di ridurre il peso delle attrezzature sportive da parte del mercato. La difficoltà di individuare le zone in cui si ha il massimo stress applicato limita la possibilità di riduzione dello spessore del componente. L'analisi con metodo degli elementi finiti (FEM) può essere utilizzata per prevedere la deformazione ed evitare eventuali rotture. Tuttavia, per tale analisi, è necessario conoscere i carichi applicati durante l'uso del prodotto e ciò è molto difficile da determinare direttamente. Inoltre l'attrezzatura sportiva è generalmente costituita da più parti, realizzate con materiali e spessori diversi, e per questo è molto difficile correlare il comportamento flessionale complessivo con quello delle singole parti [16]. Recentemente, sono stati condotti numerosi studi per sfruttare i vantaggi dell'AM nel campo dello sport: la ricerca in letteratura in questo specifico campo, ha infatti rilevato molteplici applicazioni. La principale caratteristica garantita dall'AM è la possibilità di innovazione continua e competitività che richiedono sempre migliori performance all'attrezzatura in modo da rispecchiare le abilità fisiche dell'atleta. Considerando i Giochi Olimpici, la prima applicazione è attribuita al settore del ciclismo con la produzione degli elmetti e successivamente dei manubri (*Figura 1.5*).



**Figura 1.5:** (A) Running Shoes; (B) Basketball boot; (C) Elmetto Gran Bretagna, Olimpiadi Londra 2012; (D) Manubrio Erpro & Sprint, Olimpiadi Rio 2016 [3]

Un altro esempio di prodotto realizzato attraverso stampa 3D sono le scarpe da corsa: brand di abbigliamento sportivo in collaborazione con aziende di 3D printing technology hanno realizzato diversi modelli che troviamo in mercato. Altre collaborazioni tra società sportive e tecnologiche hanno permesso la realizzazione di tacchetti di scarpe da baseball e football, parastinchi, snowboard e altre attrezzature. La *Figura 1.6* raffigura alcuni esempi.

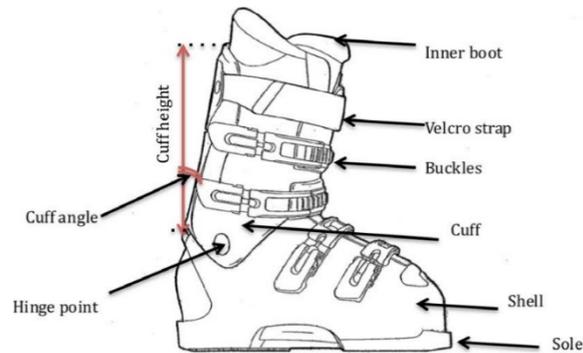


**Figura 1.6:** Attrezzature sportive stampate con diverse tecnologie 3D: (A) componente di spada da scherma; (B) componente bastone da lacrosse; (C) tavola da surf; (D) skateboard; (E) parastinchi; (F) paradenti; (G) visiera casco da football [3]

L'industria dei polimeri offre una vasta gamma di materiali e quindi proprietà ad essi associate: questa diversità ha cominciato ad estendersi nell'AM, nonché nello sport system. Le opzioni disponibili per i polimeri sono maggiori rispetto agli altri materiali e possono essere selezionati in base a molte proprietà, come resistenza alla trazione e alla flessione, resistenza all'impatto e rigidità. Tale varietà riguarda anche il livello di durezza, che varia a partire da materiali molto duri fino ad elastomeri simili alla gomma.

## 1.4 Scarpone da sci [17]

Per quanto riguarda il progetto *SAFE*, in relazione a questo lavoro di tesi, l'attività si concentra su identificare materiali potenzialmente idonei alla realizzazione di prototipi di componenti di scarponi da sci tramite stampa 3D, comparando le rispettive prestazioni dei polimeri da stampaggio ad iniezione tradizionalmente utilizzati per tale applicazione.



**Figura 1.7:** Scarponcino da sci con componenti

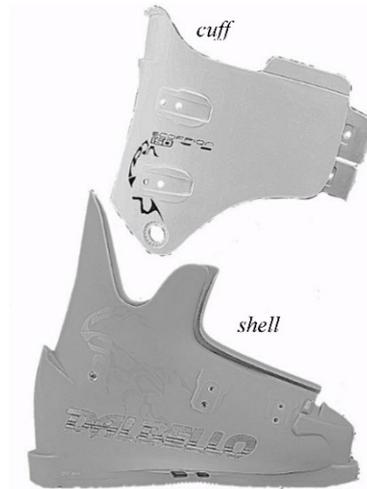
L'analisi dei prodotti commerciali presenti sul mercato mostra che il design più comune è l'*Overlap* (Figura 1.7), costituito da una parte inferiore (scafo, o *shell*) collegata da viti metalliche alla parte superiore (gambetto, o *cuff*), rappresentati in Figura 1.8.

La flessione in avanti dello stivale è controllata dalla flessione della parte superiore posteriore dello scafo e dalla compressione della parte anteriore inferiore del gambetto. In questo design, le due parti si sovrappongono fornendo una vestibilità stretta e precisa, ed è garantita una rapida trasmissione di potenza dallo sciatore allo sci.

Il gambetto assolve a varie funzioni, quali raccordare lo scarponcino con la gamba e regolare la postura dello sciatore. Oltre alle leve di chiusura, sul gambetto è presente una cinghia in velcro, che chiude lo scarponcino sulla parte alta. Lo scafo è la parte inferiore che avvolge il piede, realizzato con materie plastiche di varia durezza e con elementi di rinforzo nei punti critici. Comprende anche la suola dove sono presenti gli attacchi per allacciare lo scarponcino allo sci [18].

Un fattore indicativo dello scarponcino è la sua rigidità flessionale, indicata comunemente con il valore *Flex Index*, un numero direttamente proporzionale alla rigidità del materiale/rigidezza del componente. Questo fattore varia generalmente tra 50 e 150 e viene modulato agendo sul materiale e sui ganci. Non essendo standardizzato, né legato a specifiche proprietà del materiale o del componente, è diverso per ogni casa produttrice. Spesso vengono realizzate delle borchie, che permettono di unire il gambetto allo scafo: agendo sulle borchie, è possibile aumentare o diminuire il *Flex Index* dello scarponcino.

Generalmente il *Flex Index* aumenta a partire da uno sciatore principiante, che dovrebbe scegliere uno scarpone abbastanza economico e morbido, fino allo sciatore esperto che dominando la tecnica, è aiutato maggiormente da uno scarpone rigido, e soprattutto con uno scafo piccolo, che avvolga bene il piede.



*Figura 1.8: Particolare componenti gambetto e scafo scarpone da sci*

Poiché in montagna si può passare da temperature molto basse a temperature più miti, è necessario tenere presente la variazione di rigidità del materiale con la temperatura. Anche la resistenza agli urti alle basse temperature è un parametro da considerare. La resistenza all'urto può essere fortemente diminuita anche dalla degradazione UV o dall'idrolisi, poiché la degradazione produce una diminuzione del peso molecolare del polimero. Al di sotto di una certa soglia di peso molecolare i materiali diventano fragili a bassa temperatura. La costruzione *Overlap* può talvolta dare origine a problemi in entrata e in uscita del piede dallo stivale in condizioni climatiche fredde, specialmente se vengono utilizzate plastiche rigide.

Dalla richiesta da parte degli utenti di materiali sempre più leggeri, di più comfort, di maggiore durata e migliori prestazioni, consegue una costante ricerca nel campo dei materiali polimerici e l'ottimizzazione di nuovi software per la progettazione.

In generale, la scelta del materiale e del design è eseguita in modo da ottenere:

- Efficiente trasmissione dei carichi dallo sciatore allo sci per controllare lo sci stesso,
- Collegamento rapido dello stivale con l'attacco e sgancio di sicurezza in caso di caduta,
- Assorbimento degli urti,
- Protezione del piede e della caviglia in caso di sovraccarichi durante le cadute,

- Buon comfort con pressione del piede uniforme e condizioni ottimali di temperatura e umidità.

Per la realizzazione di scarponi da sci sono ad oggi utilizzati diversi materiali. Anche se in alcuni casi la scelta viene fatta su basi economiche ed estetiche, tutti i materiali dovrebbero rispettare caratteristiche fondamentali, ovvero essere resistenti agli urti a bassa temperatura e stabili a lungo termine all'invecchiamento termico da UV e all'idrolisi; inoltre è necessario che il componente torni alla posizione originale dopo essere stato flesso, quindi che abbia proprietà viscoelastiche ottimali per ottenere una flessione progressiva e un rimbalzo ottimizzato. Inoltre deve essere resistente ai graffi e non deve diventare troppo rigido a bassa temperatura. Ulteriore parametro rilevante nella scelta è la densità, che influisce sul peso finale del manufatto.

In generale, non esiste un unico materiale che soddisfi completamente tutte le caratteristiche sopra riportate e che sia nettamente superiore agli altri sotto ogni aspetto. In diversi casi, vengono utilizzati materiali diversi per lo scafo e il gambetto. Esiste anche la possibilità di realizzare scarponi con tecnologia *dual core*, che consente di servirsi di plastiche di due durezze diverse contemporaneamente in una struttura a sandwich.

Il tipo di materiale da scegliere può variare anche in base al tipo di disciplina sciistica (corsa, freestyle, ricreativa, ecc.) e allo sciatore (peso, caratteristiche fisiche, tecnica sciistica, ecc.). Generalmente, la scelta del materiale adeguato viene eseguita con test sulla neve con sciatori professionisti. Tuttavia, negli ultimi anni, la misura del comportamento a flessione, la simulazione computerizzata FEM e l'analisi termica meccanica dinamica (DMTA) vengono utilizzati per la determinazione del materiale ottimale per le diverse parti dello scarpone da sci.

La ricerca sui prodotti commerciali dei maggiori produttori di scarponi da sci, ha portato all'individuazione di alcune principali classi quali i poliuretani termoplastici (TPU), i copolimeri poliolefinici, la poliammide (Nylon) e i copolimeri a blocchi di poliammide-polietero (Pebax); circa il 70% dei modelli delle principali aziende sono realizzati in poliuretani. Il TPU è infatti il punto di riferimento e lo standard del settore per i migliori prodotti, in quanto offre componenti per scarponi da sci di qualità superiori rispetto a poliammide o polipropilene garantendo migliori caratteristiche di rimbalzo e trasferimento di energia [19].

### ***1.4.1 La stampa 3D per gli scarponi***

Le forme degli scarponi da sci sono rimaste relativamente invariate per molto tempo; ciò è dovuto al fatto che la produzione di uno stampo per scafo e gambetto è molto costosa. Alle aziende conviene quindi gestire un singolo stampo andando a modificare alcune caratteristiche sullo stivale stesso, piuttosto che creare una nuova forma con la necessità di produrre un nuovo stampo. In questo senso la manifattura additiva potrebbe essere in grado di cambiare radicalmente l'industria degli scarponi da sci, per come vengono progettati e prodotti. Infatti la tecnologia di stampa 3D dà la possibilità di prototipare e modificare il design in maniera semplice e veloce ottenendo uno scarpone da sci completamente personalizzato.

Il primo prototipo è stato esposto all'ISPO in Germania nel 2015 (*Figura 1.9*): è stampato in 3D con un processo di sinterizzazione laser utilizzando un materiale chiamato Windform SP. È un materiale a base di poliammide rinforzato con fibre di carbonio, particolarmente apprezzato nel campo del motorsport e dell'aerospaziale dove sono richieste alte prestazioni, sviluppato da CRP Technology, una società con sede in Italia con esperienza nella produzione additiva e nella stampa 3D ad alte prestazioni [20].



***Figura 1.9:*** Prototipo di scarpone stampato 3D in Windform SP

Un'azienda che fa uso di tecnologia additiva è la TAILORED FITS. Con sede in Svizzera, l'azienda si serve di tecnologia 3D per creare solette personalizzate da utilizzare in varie attrezzature sportive. Dopo aver acquisito i dati corporei dell'utente, con uno scanner 3D mobile traducono i dati biometrici in un prodotto perfettamente su misura. Una volta creato il modello 3D del prodotto, questo è realizzato con tecnologia FDM in TPU

(Figura 1.10) [21].



**Figura 1.10:** *Componente stampato 3D e scarpone da sci con soletta stampata 3D [43]*



# Capitolo 2

## *Blend* Polimerici

Il secondo capitolo presenta una panoramica inerente i *blend* polimerici, partendo dalla definizione e dalle principali caratteristiche, arrivando ai concetti termodinamici relativi alle compatibilità di miscela polimeriche [22]–[25]. Lo sviluppo dei *blend* è dovuto alla sempre crescente richiesta di materiali con proprietà formalmente poco compatibili in uno stesso polimero e alle sempre maggiori performance ricercate. Le tipologie di *blend* polimerici sono varie e comprendono diverse combinazioni di materiali.

### 2.1 Definizione e concetti di miscibilità e compatibilità

Quando si parla di *blend* polimerico si intende una miscela omogenea di due o più specie di polimeri, ognuno presente in percentuale maggiore al 2% wt. I componenti del *blend* hanno un legame fisico e talvolta anche chimico e sono mescolati per creare un nuovo materiale con proprietà fisiche diverse. Si parla di *blend* polimerico omologo se la miscela è composta da due polimeri omologhi (ovvero se caratterizzati dagli stessi gruppi funzionali, ma differenti per uno o più gruppi =CH<sub>2</sub>).

La miscelazione di più polimeri è in grado di migliorare le proprietà dei materiali di partenza: si possono ottenere materiali con tutte le caratteristiche richieste e a prezzi più bassi, o migliorare proprietà specifiche. Inoltre è possibile l'ottimizzazione della processabilità: ad esempio, l'unione di polimeri con T<sub>g</sub> diverse rende possibile la lavorazione del polimero con transizione vetrosa più alta a temperature molto inferiori alla sua temperatura di degradazione; oppure è possibile ridurre la pressione utilizzata nel processo di iniezione miscelando un polimero con uno a viscosità minore.

Due concetti alla base della teoria delle miscele sono miscibilità e compatibilità. Con miscibilità si indica la condizione per cui una miscela di polimeri è in grado di formare una singola fase all'interno di certi intervalli di temperatura, pressione e composizione. Con compatibilità si intende invece la capacità delle singole sostanze componenti il *blend*

di mostrare adesione interfacciale. Per cui un *blend* si considera compatibile quando mostra le proprietà richieste sebbene le sue fasi polimeriche non siano necessariamente miscibili tra loro.

Un *blend* polimerico miscibile è un *blend* omogeneo fino a livello molecolare quindi mostra un'unica fase ed ha energia libera di miscelazione negativa; un *blend* polimerico immiscibile invece presenta tante fasi quanti sono i componenti della miscela e ha energia libera di miscelazione positiva. In questo caso esiste quindi una separazione di fase a livello macroscopico con minima adesione interfacciale e morfologia instabile. Solitamente il componente presente in minor quantità tende a formare una fase dispersa (domini) all'interno del componente principale e la dimensione di questa fase viene considerata la morfologia effettiva del *blend*, la quale ha effetti importanti sulle proprietà del *blend* stesso. Infatti tali proprietà sono influenzate da: tensione interfacciale, rapporto di viscosità tra fase continua e fase dispersa, elasticità di ogni fase, concentrazione della componente minore, ordine di mescolamento e di fusione. Per ottimizzare un *blend* per una data applicazione è necessario comprendere la relazione esistente tra queste caratteristiche e le condizioni di processo.

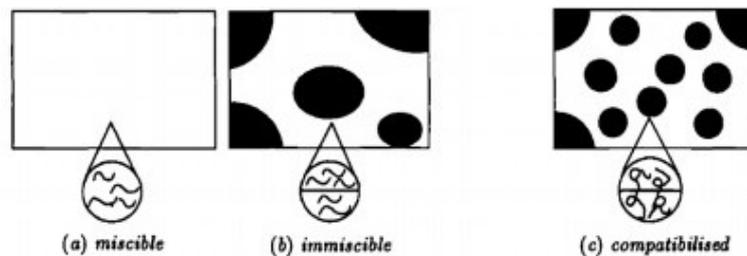
La tecnica del *compounding* di polimeri prevede in primis la preparazione dei materiali (per esempio l'essiccazione), poi la premiscelazione a secco (*dry blend*) e l'omogeneizzazione, in seguito la miscelazione in fusione (*melt mixing*), solitamente effettuata in estrusore, e infine la formatura, per esempio in pellet o granuli.

È dunque necessario, durante la fase di sviluppo di un *blend* polimerico, combinare componenti che siano compatibili tra loro, o che possano essere resi tali mediante un processo di compatibilizzazione.

La compatibilizzazione è un processo di trasformazione delle proprietà interfacciali in un *blend* polimerico immiscibile, che porta alla riduzione della tensione interfacciale, modifica della morfologia e stabilizzazione di quest'ultima nella forma voluta. Tale processo può essere di tipo chimico se realizzato tramite l'incorporazione di un agente compatibilizzante (solitamente un polimero o un copolimero con specifiche funzionalità) in grado di instaurare specifiche interazioni secondarie tra le diverse fasi polimeriche; o fisico se realizzato tramite fenomeni fisici, come ad esempio trattamenti termici o irradiazione, o anche reattivo se è ottenuto mediante reazione tra le fasi polimeriche

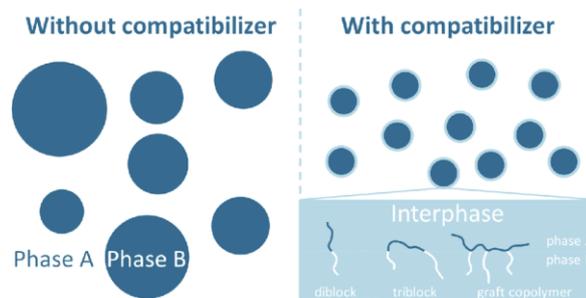
ricorrendo a mescolamento meccanico allo stato fuso durante, ad esempio, i processi di estrusione o stampaggio a iniezione.

I *blend* compatibilizzati sono strutturati in fasi macroscopicamente separate, come i *blend* immiscibili, con la differenza che si ha elevata adesione interfacciale e morfologia stabile grazie alla presenza di interazioni fisiche o legami chimici all'interfaccia (*Figura 2.1*).

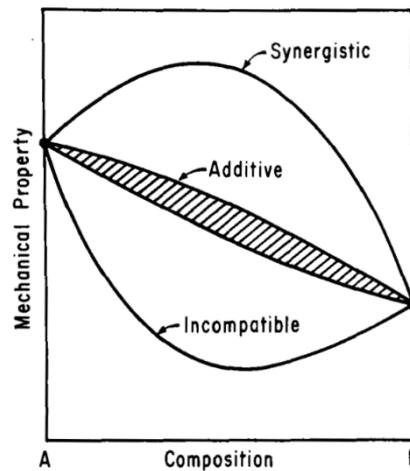


**Figura 2.1:** Morfologia di *blend* (a) miscibili , (b) immiscibili, (c) compatibilizzati

Le proprietà finali del *blend* dipendono inoltre dalle condizioni di flusso e di sforzo in fase di produzione, ma anche dalle proprietà termiche, termodinamiche e reologiche dei suoi componenti. Nei *blend* miscibili, termodinamicamente stabili, le prestazioni del prodotto finale sono collegate alle proprietà dei singoli componenti e dal loro rapporto di miscelazione; nei *blend* immiscibili le proprietà meccaniche risultano peggiori rispetto a quelle dei componenti puri ed è necessario controllare la morfologia e l'adesione interfacciale tra le fasi al fine di ottenere un prodotto ottimizzato. Infine in *blend* compatibilizzati, nei quali si ha la formazione di interazioni specifiche che modificano la morfologia all'interfaccia delle fasi del *blend* (*Figura 2.2*), le proprietà fisico-meccaniche risultano buone e con alta probabilità si hanno effetti additivi o sinergici tra le proprietà stesse (*Figura 2.3*).



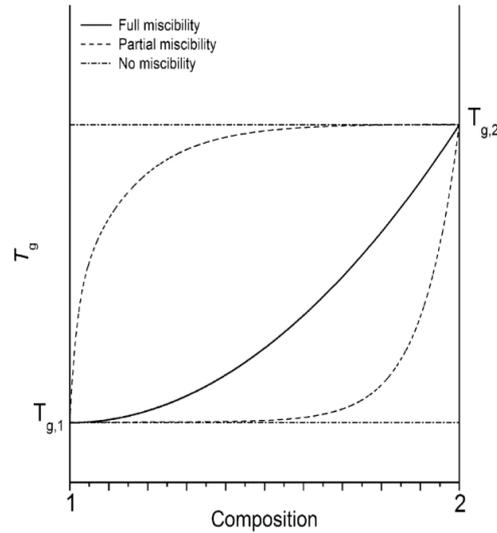
**Figura 2.2:** Effetto del compatibilizzante sulla morfologia del *blend* polimerico



**Figura 2.3:** Andamento delle proprietà dei blend polimerici con la composizione, nel caso di sinergia o incompatibilità fra componenti

## 2.2 Termodinamica

La caratteristica più importante di un *blend* di due polimeri è il comportamento di fase: come per altre miscele, la miscibilità polimero/polimero è governata dalle leggi della termodinamica. I *blend* polimerici possono mostrare miscibilità o separazione di fase, ma anche vari livelli di mescolamento. Generalmente, quando due polimeri vengono mescolati, il risultato più frequente è un sistema che presenta una completa separazione di fase dovuta alle interazioni repulsive tra i diversi componenti. Il livello di miscibilità si riflette sulle proprietà del *blend*, in particolare sulla temperatura di transizione vetrosa (*glass temperature* –  $T_g$ ): in *blend* completamente miscibili (fasi finemente disperse in domini della dimensione di 2-15 nm), si ha un'unica temperatura di transizione vetrosa intermedia tra quelle dei due componenti; in *blend* parzialmente miscibili, ovvero quando solo una parte di un componente è disciolta nell'altro e si ha un'interfaccia ampia con buona adesione, le fasi sono caratterizzate dalla propria  $T_g$ , ma la loro differenza è ridotta; in *blend* completamente immiscibili, con morfologia grossolana e interfaccia netta e priva di adesione tra i componenti, le temperature di transizione vetrosa dei due componenti rimangono invariate e ben separate.



**Figura 2.4:** Variazione della temperatura di transizione vetrosa in un blend polimerico con la composizione, nel caso di miscela completamente, parzialmente miscibile o immiscibile

La grandezza di cui bisogna tenere conto per verificare se due polimeri sono miscibili o meno, è l'energia libera di miscelazione: in particolare se si considera un *blend* binario, si ha miscibilità quando la miscela omogenea è più stabile rispetto ai due componenti puri. Ciò si verifica quando è soddisfatta la seguente condizione:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} < 0 \quad (2.1)$$

Dove  $\Delta G_{mix}$  è l'energia libera di mescolamento [J/mol],  $\Delta H_{mix}$  è la variazione di entalpia dovuta al processo di mescolamento [J/mol] e  $\Delta S_{mix}$  è la variazione di entropia dovuta al mescolamento [J/mol\*K]. Quest'ultima è il risultato di due componenti:

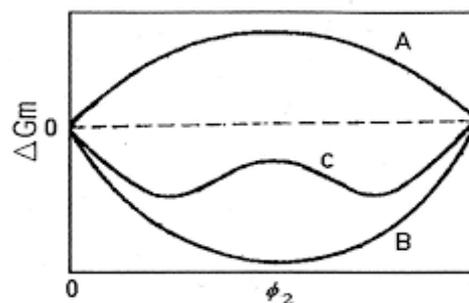
$$\Delta S_{mix} = \Delta S_c + \Delta S_r < 0 \quad (2.2)$$

Dove  $\Delta S_c$  è la componente combinatoria dell'entropia di mescolamento, derivante dal mescolamento statistico di due sostanze e  $\Delta S_r$  è la componente residua, dovuta alle differenze tra le interazioni specifiche intermolecolari e tra i volumi liberi dei componenti. Per contributo residuo si intende la variazione di una proprietà a seguito di mescolamento a temperatura e pressione costanti a cui viene sottratta la variazione a fissati valori di temperatura, pressione e composizione.

Per la stabilità di fase di una miscela binaria di composizione volumetrica  $\phi$  a temperatura ( $T$ ) e pressione ( $p$ ) fissate deve valere la disequazione (2.1) e contemporaneamente la seguente:

$$\left(\frac{\partial^2 G_{mix}}{\partial \phi^2}\right)_{p,T} > 0 \quad (2.3)$$

In *Figura 2.5* si osservano tre sistemi: il sistema B soddisfa le condizioni sopra citate per tutte le composizioni; il sistema A non rispetta la relazione (2.1) e descrive quindi *blend* completamente immiscibili; il sistema C è parzialmente miscibile e soddisfa per tutte le composizioni il criterio (2.1) ma non la relazione (2.2) per alcune composizioni.



**Figura 2.5:** Variazione dell'energia libera di Gibbs di una miscela binaria al variare della composizione per blend immiscibili (A), completamente (B) o parzialmente (C) miscibili

Per le sostanze a basso peso molecolare,  $\Delta S_c$  ha un valore elevato e quindi è il fattore che maggiormente influisce sulla miscibilità. Nei polimeri  $\Delta S_c$  è generalmente basso, le unità di monomero nelle catene polimeriche sono legate covalentemente tra di loro e il numero di modi con cui possono essere disposte in una miscela è limitato. Di conseguenza anche il valore di  $\Delta S_{mix}$  è molto ridotto in miscele di polimeri e diventa quasi nulla per polimeri ad alto peso molecolare. Si spiega quindi perché le miscele solvente-solvente e polimero-solvente forniscano un intervallo di miscibilità più ampio rispetto alle miscele polimero-polimero. In tali miscele, il mescolamento è esotermico, ( $\Delta H_{mix} < 0$ ) solo quando si instaurano delle forti interazioni specifiche tra i componenti, come interazioni dipolo-dipolo, legami a idrogeno o interazioni ioniche. Per miscele con mescolamento ad

effetto endotermico invece, la miscelazione può avvenire solamente a temperature molto elevate.

La determinazione sperimentale di  $\Delta G_{mix}$  per miscele di polimeri è molto complicata perché molti metodi utilizzati nei sistemi polimero-solvente non sono applicabili a miscele polimeriche. La teoria più rilevante per la modellazione dell'energia libera di Gibbs per miscele binarie di polimeri è la teoria di Flory-Huggins:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RTV} = \left(\frac{\varphi_1}{V_1}\right) \ln \varphi_1 + \left(\frac{\varphi_2}{V_2}\right) \ln \varphi_2 + \left(\frac{\chi_{12}}{V_r}\right) \varphi_1 \varphi_2 < 0 \quad (2.4)$$

Dove  $\varphi_i$  è la frazione volumetrica del componente i-esimo,  $\chi_{12}$  è il parametro di interazione binaria di Flory-Huggins,  $V$  è il volume totale,  $V_i$  il volume molare della specie i-esima e  $V_r = \sqrt{V_1 V_2}$  è il volume molare di uno specifico segmento.

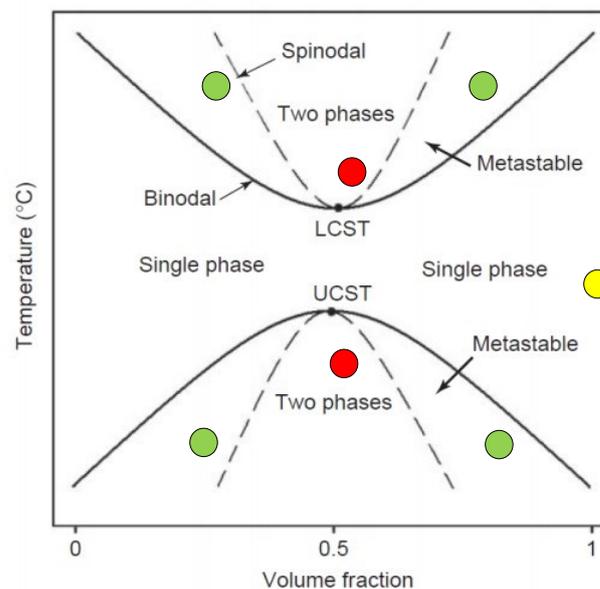
I primi due termini logaritmici forniscono l'entropia combinatoria di mescolamento, mentre il terzo termine è l'entalpia. Per i blend polimerici,  $V_i$  assume grandi valori, quindi l'entropia combinatoria diventa infinitamente piccola e la miscibilità o immiscibilità del sistema dipende principalmente dai valori dell'entalpia. La condizione di miscibilità è soddisfatta quando il parametro di interazione binaria è inferiore ad un valore critico pari a 0. Questo parametro però non assume un valore unico, ma è invece funzione complessa di molte variabili indipendenti. Al crescere del parametro di interazione la tensione all'interfaccia tra le fasi aumenta, mentre diminuisce lo spessore della zona in cui le macromolecole dei componenti interagiscono; di conseguenza la coesione tra i due polimeri si indebolisce.

Valutando l'equazione (2.4), si nota anche le frazioni volumetriche hanno influenza sulla miscibilità, perciò può avvenire che due polimeri siano compatibili solo quando sono presenti in quantità che rientrano in un determinato intervallo, nel quale le frazioni volumetriche minimizzano il valore di  $\Delta G_{mix}$ .

La compatibilità o l'incompatibilità termodinamica dei componenti di una miscela polimerica è descritta dal diagramma di fase del sistema (*Figura 2.6*). Si noti che non esistono coppie di polimeri completamente compatibili o incompatibili, ma varie condizioni per cui una coppia di polimeri risulti miscibile o immiscibile. Inoltre, sulla

base della costituzione chimica dei componenti della miscela, la finestra di miscibilità può essere molto ampia o molto ristretta.

Nella maggior parte dei casi, la miscibilità aumenta con l'incremento della pressione, e questo effetto dipende dalla grandezza del calore di miscelazione  $\Delta H_{mix}$ : per valori inferiori a 0, la miscibilità è favorita tramite compressione, mentre per i *blend* con  $\Delta H_{mix} > 0$ , essa è ridotta.



**Figura 2.6:** Diagramma di fase Temperatura-Composizione per un blend polimerico binario che evidenzia differenti regioni

Come si può notare dal diagramma di fase in *Figura 2.6*, esistono tre regioni a differente grado di miscibilità: la regione di completa miscibilità (a singola fase) compresa tra le due curve binodali (in giallo); le quattro regioni metastabili disposte tra le curve binodali e le spinodali (in verde) e infine le due regioni di immiscibilità, delimitate dalle curve spinodali (in rosso). Si osservano inoltre due temperature critiche, LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) a temperatura più elevata e UCST (*Upper Critical Solution Temperature*) a minore temperatura. Il diagramma di fase con due punti critici è tipico per miscele con componenti a basse masse molari, mentre generalmente le miscele di polimeri presentano solo la LCST. Nel caso dei polimeri inoltre, la separazione di fase si verifica con l'aumento della temperatura, perché le forze di attrazione intermolecolari che governano la miscibilità, tendono ad annullarsi quando l'energia interna delle molecole diventa abbastanza grande da sovrastarle. L'origine del punto critico può essere

identificata nell'effetto della temperatura sulla miscibilità. È stato osservato che vi sono tre contributi principali al parametro di interazione binaria, sui quali la temperatura influisce in modo diverso: le interazioni dispersive, di volume libero e specifiche. Nei sistemi a basso peso molecolare, dove le interazioni di dispersione e di volume libero sono predominanti, la somma di queste due forma una caratteristica “U”, intersecando il valore critico del parametro di interazione binaria in due punti (LCST, UCST). Al contrario nella maggior parte delle miscele polimeriche, la miscibilità deriva dalla presenza di interazioni specifiche, caratterizzate da un valore molto negativo del parametro di interazione binaria, che aumenta con la temperatura. La somma di queste interazioni raggiunge il valore critico solo ad una temperatura, cioè LCST.

La separazione di fase avviene quando un sistema a singola fase è soggetto ad una variazione nella composizione, temperatura o pressione che lo forza ad entrare nella regione metastabile o in quella spinodale. Quando il sistema entra da una regione a singola fase in una regione metastabile, la separazione di fase avviene secondo un meccanismo di nucleazione e accrescimento che viene chiamato *separazione di fase binodale*, descritta dall'equazione:

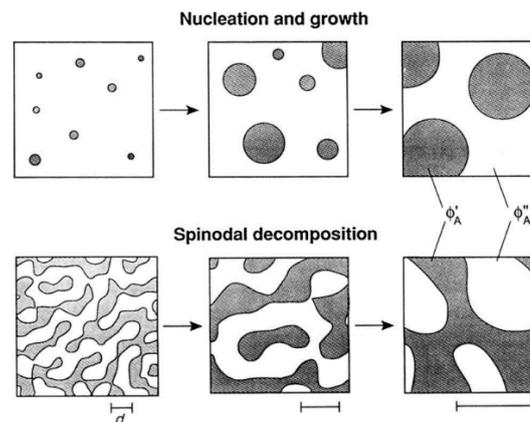
$$\left(\frac{\partial \Delta G_1}{\partial \varphi_1}\right)_{T,p,n} = \left(\frac{\partial \Delta G_2}{\partial \varphi_2}\right)_{T,p,n} \quad (2.5)$$

In questo caso si osserva una morfologia a due fasi finemente disperse in cui la dimensione finale delle particelle e la loro distanza dipende dalla velocità di diffusione. Se invece il sistema è forzato a passare da una singola fase alla regione spinodale di immiscibilità, le fasi si separano spontaneamente con un meccanismo definito *decomposizione spinodale*, descritto dall'equazione:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \varphi^2}\right)_{T,p} = 0 \quad (2.6)$$

I punti di flesso determinano la curva spinodale del diagramma di fase. Tale processo instabile e spontaneo, non necessita di energia di attivazione, ed avviene in regime diffusivo e isoterma. Generalmente comporta la formazione di strutture interconnesse.

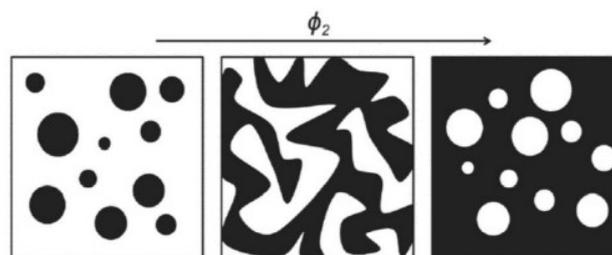
In *Figura 2.7* sono raffigurati i due processi.



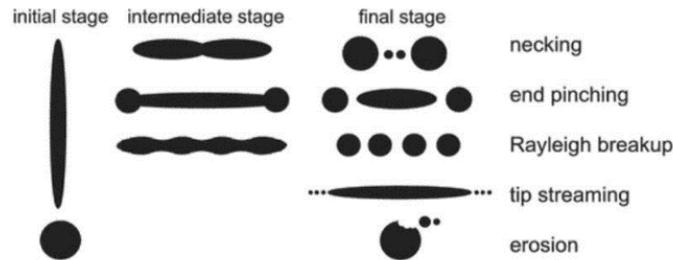
**Figura 2.7:** Evoluzione temporale della separazione di fase in miscele polimeriche binarie. Nucleazione e accrescimento avvengono quando la miscela omogenea è nella regione metastabile del diagramma di fase, mentre si ha decomposizione spinodale all'interno della zona instabile

## 2.3 Morfologia dei *blend* polimerici

Il termine morfologia si riferisce alla forma e all'organizzazione, in questo caso di un polimero, su una scala superiore al livello atomico, ovvero all'arrangiamento delle molecole polimeriche in regioni amorfe e cristalline, e al modo in cui le catene della sua struttura sono ordinate in unità più complesse. Per la maggior parte dei *blend* polimerici si sviluppano diverse morfologie a causa dell'immiscibilità tra i componenti della miscela. Queste possono essere molto diverse e dipendono sia da parametri interni, quali proprietà reologiche e tensione interfacciale, sia da parametri esterni, quali la temperatura e il campo di forze applicate durante i processi di miscelazione. Un altro parametro fondamentale è la composizione, che determina anche la dimensione, la forma e la distribuzione spaziale delle fasi componenti.



**Figura 2.8:** Sviluppo della morfologia in un *blend* binario al variare della composizione del *blend*



**Figura 2.9:** Possibili evoluzioni della morfologia della fase dispersa durante la lavorazione

La *Figura 2.8* mostra lo sviluppo della morfologia di un *blend* di due polimeri (A bianco e B nero) al variare della frazione volumetrica del polimero B. Per basse concentrazioni, il polimero B è la fase dispersa all'interno della matrice di polimero A e all'equilibrio si presenta sotto forma di gocce sferiche per effetto della tensione superficiale. Aumentando la concentrazione del polimero B, si può ottenere una morfologia diversa, dove coesistono due fasi continue; mentre incrementando ulteriormente la concentrazione del polimero B, questo diventa la fase continua, mentre il polimero A diventa la fase dispersa. La fase dispersa può anche assumere la forma di gocce non sferiche durante il trattamento dei due polimeri: può trovarsi sotto forma di ellissoidi, di piastrine o anche di fibrille (*Figura 2.9*) Il raggiungimento della morfologia finale è in generale un fenomeno complesso, che tiene conto di fenomeni di formazione, rottura e coalescenza delle gocce, nonché del recupero della forma, dovuto alla natura viscoelastica dei polimeri.



# Capitolo 3

## *Design of Experiment (DoE)*

Nel primo capitolo è stato accennato l'effetto di alcune variabili del processo di stampa 3D sulle caratteristiche del prodotto finale e la difficoltà nel combinarle in maniera ottimale. In questo senso è stato utile servirsi del metodo statistico di progettazione degli esperimenti, *Design of Experiment (DoE)*, di cui verranno descritti i concetti principali in questo capitolo. L'obiettivo da raggiungere sfruttando tale metodo di analisi, è quello di individuare le variabili che influenzano maggiormente il processo di stampa 3D e di capire come ottimizzarle in modo da avere il miglior risultato possibile a livello prototipale.

### **3.1 Introduzione e glossario**

Il DoE è un criterio di approccio all'organizzazione e alla progettazione degli esperimenti, mediante il quale è possibile analizzare in modo sistematico gli elementi significativi degli esperimenti e dei processi su cui operano, al fine di indirizzare le prove sperimentali efficacemente, riducendo le tempistiche e i costi della realizzazione di prototipi. È infatti possibile analizzare un elevato numero di parametri e ottenere delle stime sul comportamento del sistema in analisi selezionando opportunamente un minimo numero di prove sperimentali grazie all'applicazione di metodi statistici. L'applicazione di tale metodo può essere un valido strumento di ricerca per migliorare la qualità dei prodotti e dei processi, prescindendo dalla necessità di descrivere dettagliatamente i fenomeni fisici coinvolti; infatti, attraverso la sperimentazione, si possono identificare i fattori che più influenzano la qualità e le prestazioni dei prodotti finali, selezionare per essi dei valori ottimali e minimizzare l'influenza delle variabili esterne ed incontrollabili sulla qualità dei prodotti finali.

È quindi un metodo basato sull'impiego dell'analisi statistica, con lo scopo di definire le relazioni esistenti tra un set di variabili in ingresso ( $x$ , variabili di processo) e una o più

variabili in uscita ( $y$ ). In funzione del numero di fattori iniziali, può essere utilizzato sia come *screening* (valutando esclusivamente la significatività dei fattori singoli, al fine di ridurre il campo di analisi) sia come strumento di ottimizzazione (analizzando, oltre all'influenza dei fattori singoli, anche l'influenza dei fattori interazione).

Le cinque fasi operative principali sono: la pianificazione iniziale, ovvero la definizione del problema e l'individuazione della/e variabile/i di risposta; la scelta dei fattori e dei livelli; la scelta del piano di sperimentazione; la sperimentazione stessa e l'analisi dei risultati.

In questo contesto verranno utilizzati alcuni termini specifici che è bene definire per una migliore comprensione dell'analisi successiva dei dati e dei risultati della sperimentazione condotta.

Si definisce *fattore controllabile* una variabile in ingresso che si può modificare (input dell'esperimento), mentre il *livello* è il valore che può assumere un fattore controllabile. Il numero di fattori controllabili e dei relativi livelli definiscono il numero di prove da effettuare sia nel caso di un piano fattoriale completo (*Full Factorial Design*), ovvero una raccolta informazioni completa in cui vengono monitorate tutte le combinazioni possibili, sia di un piano fattoriale ridotto (*Fractional Factorial Design*), ovvero una raccolta informazioni parziale nella quale vengono monitorate solo alcune combinazioni possibili, opportunamente selezionate.

I *fattori non controllabili* sono invece quei fattori che possono essere manipolati in maniera controllata durante il processo quali, ad esempio, variabili ambientali, il deterioramento del prodotto, le imperfezioni dei componenti di produzione, e così via.

I fattori possono inoltre essere distinti in *continui* (o *numerici*) se ad essi possiamo far assumere qualsiasi valore compreso tra il livello inferiore e superiore e consentono di aggiungere punti centrali al progetto; possono essere ad esempio le grandezze fisiche (temperatura, pressione, etc.) o delle dimensioni (volumi, fattori di forma, etc.) e *discreti* (o *categorici*), per i quali si assumono valori definiti per ciascun livello, e utilizzano semplicemente nomi o classi per descrivere i livelli.

La *matrice degli esperimenti* è una matrice avente sulle colonne i fattori scelti per l'esperimento, e per ogni riga la combinazione dei livelli dei fattori adottati in ogni prova. L'*esperimento* indica l'insieme delle prove replicabili suggerite dalla matrice degli esperimenti, mentre le *condizioni di prova* sono le condizioni relative alla singola prova

all'interno dell'esperimento complessivo e corrispondono ai livelli di una riga della matrice. Si hanno due casi di esperimenti: quelli progettati con una funzione obiettivo costituita da una sola grandezza che sarà la risposta, o quelli per cui la funzione obiettivo è una combinazione di più grandezze in cui il risultato è il valore della combinazione in base ai coefficienti e alla formulazione della funzione obiettivo. La *funzione obiettivo* indica la funzione mediante la quale si misura la prestazione del prodotto (o del processo), combinando linearmente una o più grandezze mediante dei coefficienti pesati. La forma della funzione è tipicamente:

$$Y = A * \sum_{i=1} cr_i \quad (3.1)$$

dove A è un generico coefficiente moltiplicativo e i termini  $cr_i$  sono le grandezze misurate in output nelle diverse condizioni di prova.

## 3.2 Principi base

Come già accennato, il DoE è un metodo sperimentale basato su un approccio statistico che permette di studiare simultaneamente l'effetto di diversi fattori effettuando vari test che prevedono ciascuno diversi livelli dei fattori. La progettazione di un esperimento prevede quindi la scelta iniziale di una serie di fattori e di quali livelli debbano essere considerati, come debbano essere combinati tra loro e quanti esperimenti vadano realizzati. Per studiare l'influenza di un fattore preso come parametro, occorre effettuare una serie di esperimenti considerando due (se sufficienti, in caso di linearità) o più livelli di tale fattore.

I tre concetti base della progettazione sperimentale sono la replicazione, la casualizzazione e l'impiego di blocchi.

Con *replicazione* si intende l'effettiva replica dell'esperimento che consente di stimare l'errore sperimentale, necessario a valutare se le differenze nei dati siano statisticamente significative, ma anche di ottenere una stima precisa dell'effetto di un certo fattore. Ad esempio se  $\sigma^2$  è la varianza relativa all'osservazione singola e ci sono  $n$  repliche, vale:

$$\sigma_y^2 = \frac{\sigma^2}{n} \quad (3.2)$$

Se si considerano  $n = 1$  repliche e 2 risposte  $y_1, y_2$  ottenute da due diverse variabili in *input*, non è possibile valutare l'effetto della variazione di *input* perché la differenza tra gli *output* potrebbe essere data da un errore sperimentale.

La replicazione non va confusa con la *ripetizione*, ovvero la misurazione ripetuta di un *output* in uno stesso campione; infatti la replicazione prevede diversi campioni, prodotti in momenti diversi in diverse condizioni. In questo modo la variabilità che deriva da una ripetizione di misure, riflette la variabilità del sistema stesso, o del campione, mentre la replicazione rappresenta fonti di variabilità sia tra le prove sia entro le prove.

Con il termine *casualizzazione* si intende che l'allocazione del materiale sperimentale e l'ordine con cui vengono eseguite le prove, debbano essere casuali; in questo modo gli errori diventano variabili casuali indipendenti e gli errori provenienti da fattori non di interesse (per esempio leggere differenze di spessore nei provini) vengono mediati.

Il *blocco* è una tecnica statistica usata per migliorare la precisione con cui vengono fatti i confronti tra i fattori di interesse allo scopo di ridurre o eliminare la variabilità trasmessa da fattori che influenzano la risposta ma che non sono di interesse. In genere il blocco è un insieme di condizioni sperimentali relativamente omogenee.

### ***3.2.1 Linee guida per la pianificazione degli esperimenti***

Per impiegare al meglio l'approccio statistico nella progettazione di un esperimento, è necessario seguire la seguente procedura:

1. Identificazione del problema e determinazione degli obiettivi;
2. Scelta dei fattori variabili (oggetto di indagine) e dei fattori costanti (che influenzano la risposta ma non sono di interesse ai fini del progetto), dei livelli per ogni variabile e degli intervalli entro i quali far variare i fattori;
3. Scelta della variabile di risposta;
4. Scelta del piano sperimentale, ovvero del numero, delle repliche e dell'ordine delle prove e scelta del numero di blocchi. Spesso sono necessarie alcune prove preliminari prima di stabilire l'esperimento principale, al fine di individuare ad esempio i fattori variabili e continui o gli intervalli dei livelli;
5. Esecuzione dell'esperimento, riducendo per quanto possibile gli errori sperimentali;

6. Analisi statistica dei dati che vengono generalmente presentati con metodi grafici legati ad un'equazione che esprime la relazione tra gli *input* e la risposta;
7. Esecuzione di prove di controllo e di conferma;
8. Conclusioni e consigli per eventuali sviluppi futuri.

Una volta progettato l'esperimento, occorre ancora definire le sue modalità di conduzione, ovvero se si intende procedere con prove singole o multiple e, nel caso di prove multiple, se si adotta la ripetizione in ordine casuale o sequenziale delle prove. Occorre inoltre definire se la scelta della funzione obiettivo è di una sola grandezza rappresentativa del fenomeno, oppure se le grandezze misurate in *output* debbano essere raccolte ed elaborate in una funzione obiettivo composta in base a coefficienti pesati, prima di essere utilizzate per l'analisi di risultati.

### **3.3 Analisi dei risultati**

L'analisi dei risultati conduce alla valutazione dell'influenza dei singoli fattori sulle condizioni ottimali, in termini di selezione dei livelli dei parametri che forniscono singolarmente i risultati migliori per la funzione obiettivo. La fase di elaborazione dei dati ottenuti prevede diversi stadi: l'analisi dei risultati e la loro interpretazione per identificare i fattori dominanti e analizzare la loro interazione; la determinazione delle condizioni ottimali; l'analisi dei dati, che spesso prevede anche l'utilizzo dei metodi grafici, i quali esprimono la relazione tra gli *input* e la risposta. È bene notare che la condizione ottimale per la funzione obiettivo in generale può riferirsi ad una combinazione di livelli dei fattori che non corrisponde a nessuna delle condizioni dell'esperimento.

#### ***3.3.1 Metodo delle superfici di risposta***

Il metodo delle superfici di risposta (RSM - *Response Surface Methodology*) è un insieme di norme matematiche e statistiche valide per la modellazione e l'analisi di problemi in cui una risposta è funzione di più variabili e che ha come obiettivo l'ottimizzazione di

tale risposta. Date due variabili  $x_1, x_2$  di *input*, tali per cui la risposta  $y$  sia massimizzata, questa può essere espressa dall'equazione:

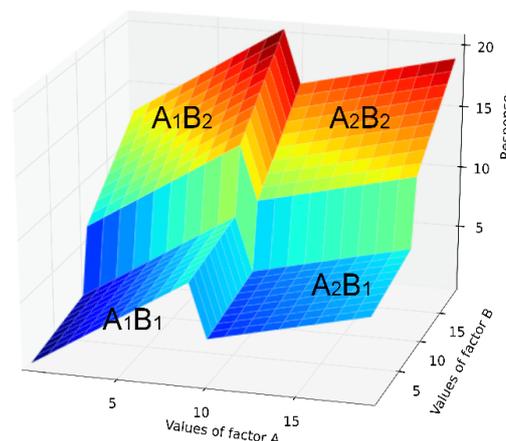
$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (3.3)$$

dove  $\varepsilon$  è l'errore, ovvero il disturbo, nella risposta  $y$ .

Indicando la risposta attesa con  $E(y) = f(x_1, x_2) = \eta$ , allora la superficie rappresentata da  $\eta$  è detta superficie di risposta.

Dalla rappresentazione grafica di questo modello, è possibile quindi ottenere un diagramma tridimensionale, detto appunto grafico della superficie di risposta, in cui si ha la superficie  $y$  generata dalle varie combinazioni di  $x_1$  e  $x_2$ . La presenza di importanti interazioni altera la forma della superficie di risposta, la quale assume una certa curvatura. Un'interazione significativa spesso modifica gli effetti principali: può avvenire che il fattore A abbia un effetto, ma che esso dipenda dal livello del fattore B. Si devono dunque esaminare i livelli di un fattore, in relazione ai livelli degli altri fattori, per trarre conclusioni sull'effetto principale del fattore stesso.

In *Figura 3.1* viene riportato un esempio di superficie di risposta, che esprime la variazione della resa di un processo al variare di due fattori, A e B, e della loro interazione.



*Figura 3.1: Esempio generico di superficie di risposta*

Lo studio della superficie di risposta viene realizzata per accostamento di superfici che approssimano adeguatamente la funzione di risposta vera; solo in questo modo l'analisi della superficie corrisponde circa ad analizzare il sistema reale. L'accostamento è

facilitato se il piano sperimentale viene scelto in modo appropriato ed esistono piani particolarmente adatti a questo fine, chiamati piani sperimentali per l'accostamento delle superfici di risposta. Se la regione sperimentale è un cubo o una sfera, si può effettuare una progettazione standard della superficie di risposta; se la regione sperimentale è irregolare, oppure il modello relativo alla superficie sia maggiore al secondo ordine o quando si ha un basso numero di prove, si può fare riferimento a design ottimizzati. Vengono segnalati di seguito quelli messi a disposizione dal software Design Expert<sup>®</sup>, programma utilizzato in sede di progetto:

- *D-optimal* genera un design che stima al meglio gli effetti dei fattori (adatto per gli studi di *screening* dei parametri);
- *I-optimal* minimizza la varianza nelle previsioni nella regione di sperimentazione, (utile nel caso si voglia realizzare una superficie di risposta con una corretta previsione);
- *A-optimal* minimizza la varianza media dei coefficienti polinomiali;
- *Modified distance* utilizza un algoritmo di selezione basato sulla distanza e lo modifica per imporre che ogni punto selezionato aumenti il rango della matrice di progetto.

È possibile poi scegliere il criterio di costruzione del progetto, e il software permette di scegliere tra:

- *Point exchange*, cerca una serie di punti che siano i migliori per la progettazione (questi possono essere generati dal programma o letti da un file esterno);
- *Coordinate exchange*, ricerca nello spazio di progettazione i migliori punti ma talvolta genera combinazioni insolite di fattori (generalmente considerato più efficiente del primo);
- *Best* combina i precedenti metodi, scegliendo il migliore.

### 3.4 Indici statistici per valutare la bontà di un modello

Si definisce *significatività* la possibilità che un modello restituisca un determinato valore; in questo caso il modello è in grado di predire in modo affidabile una risposta. Il livello di significatività di un test è dato solitamente da una verifica d'ipotesi (*Lack of Fit test*).

Si utilizza in questo contesto l'analisi della varianza (ANOVA – *Analysis of Variance*), ovvero un insieme di procedure statistiche che permettono di confrontare due o più gruppi di dati confrontando la variabilità tra i gruppi con la variabilità interna ai gruppi stessi; se la variabilità interna è elevata rispetto alla variabilità tra i gruppi, la differenza tra questi gruppi è solo il risultato della variabilità interna. L'analisi ANOVA prevede di effettuare un test di verifica di ipotesi (Test F). In particolare si fissa un'ipotesi nulla ( $H_0$ ), un'ipotesi alternativa ( $H_1$ ) ed un valore soglia  $\alpha$  (nel nostro caso posto al 5%) che indica il livello di significatività del test, ovvero la probabilità di errore. L'ipotesi nulla solitamente prevede che i dati di tutti i gruppi abbiano la stessa origine, ovvero la stessa distribuzione stocastica, e che le differenze osservate tra i gruppi siano dovute solo al caso; l'ipotesi alternativa prevede invece che le medie dei diversi gruppi possano essere diverse, ed è vera quando un certo fattore ha un effetto non nullo.  $H_0$  e  $H_1$  devono essere mutuamente esclusive e complessivamente esaustive. L'indicatore dell'esito di un test di ipotesi è il valore di probabilità (*p-value*); è anche chiamato 'livello di significatività osservato' e infatti rappresenta la probabilità di ottenere risultati uguali, supposta vera l'ipotesi nulla. Aiuta quindi a capire se la differenza tra il risultato osservato e quello ipotizzato è dovuta alla casualità introdotta dal campionamento, oppure se questa differenza sia statisticamente significativa. In particolare se  $p > \alpha$ , l'ipotesi nulla non può essere rifiutata, mentre se  $p \leq \alpha$  allora  $H_0$  va rifiutata e i dati sono statisticamente significativi.

Le misure di variabilità in regressioni lineari consentono di valutare le capacità predittive di un modello statistico (della *Goodness of fit* o, al contrario, del *Lack of Fit*).

Un indicatore è la somma dei quadrati (*Lack of Fit sum of squares* - SST), definito come:

$$SST = SSR + SSE \quad (3.4)$$

dove  $SST = \sum(Y_i - \bar{Y})^2$  è la variabilità totale che misura la dispersione dei valori della risposta (Y) attorno alla propria media ( $\bar{Y}$ );  $SSR = \sum(\hat{Y}_i - \bar{Y})^2$  è la variabilità spiegata (*residual sum of squares*), o somma dei quadrati della regressione, che misura la variazione della risposta attribuibile alla variabile X, espressa come quadrato della differenza tra il valore predetto dal modello statistico ( $\hat{Y}_i$ ) e la media della variabile risposta;  $SSE = \sum(Y_i - \hat{Y}_i)^2$  è la variabilità non spiegata (*sum of squared estimate of*

*errors*), o somma dei quadrati degli errori (differenza tra il valore sperimentale  $Y_i$  e il valore della variabile risposta predetto dal modello), che misura la variazione della  $Y$  non attribuibile alla variabile  $X$ .

Un altro indicatore è  $R^2$ , correlato al precedente poiché è il rapporto  $SSR/SST$ , ed è chiamato coefficiente di determinazione o di adattamento ai dati.  $R^2$  indica la proporzione di varianza totale dei valori di risposta  $y$  intorno alla sua media, che risulta spiegata dal modello di regressione. Il suo valore è compreso tra 0 ed 1: è pari a 0 quando le variabili predittive non spiegano la variabilità della risposta, ed è invece 1 quando le variabili indipendenti riescono a spiegare completamente la variabilità. Riassumendo, maggiore è il valore di  $R^2$ , maggiore è il potere predittivo del modello.  $R^2 > 0.8$  è classificabile come regressione evidente. Tuttavia un  $R^2$  elevato è condizione necessaria ma non sufficiente per poter effettuare delle previsioni precise; per capire se  $R^2$  sia statisticamente significativo bisogna ricorrere al *p-value*, che dev'essere sufficientemente basso, ovvero minore o uguale al valore soglia  $\alpha$ , come detto sopra. Un altro problema relativo all' $R^2$  è che il suo valore aumenta ogni volta che si aggiunge una variabile indipendente al modello, anche se questa variabile non è per nulla esplicativa; per evitare questa situazione, in presenza di molte variabili indipendenti si preferisce utilizzare un  $R^2$  corretto (*Adjusted  $R^2$* ) o predetto (*Predicted  $R^2$* ).

Il software Design Expert® usato in questo progetto, consiglia di volta in volta il modello migliore per quel set di dati; un modello dev'essere subito scartato se risulta *Aliased*, ossia che non ci sono abbastanza punti di progettazione per stimare tutti i coefficienti del modello.

La progettazione dell'esperimento tramite questo software si articola nei seguenti passaggi:

- un primo step consiste nel valutare la necessità di applicare una trasformazione (radice, logaritmo, potenza, ...) alla risposta; questa trasformazione va applicata nel caso in cui il rapporto tra valori massimo e minimo della risposta sia maggiore di 10;
- si visualizza poi un riepilogo sul *fitting* che raccoglie le statistiche utilizzate per selezionare il punto di partenza corretto per il modello finale. I modelli suggeriti

sono quelli che massimizzano il valore di  $R^2$  e minimizzano il  $p$ -value, e vengono selezionati tramite il punteggio *Whitcomb*;

- contemporaneamente si visualizza la somma dei quadrati del modello sequenziale: vengono confrontati diversi modelli (quadratico, cubico, ...) e viene valutato l'effetto della combinazione di questi come l'aggiunta, per esempio, di termini cubici al modello quadrato in termini di SST (la colonna denominata 'df' indica i gradi di libertà per ciascuna sorgente, ovvero il numero di coefficienti aggiunti in sequenza riga per riga);
- compare anche una tabella che indica i test di *Lack of Fit*, i quali confrontano l'errore residuo con l'errore puro da punti di progettazione replicati. Un errore residuo significativamente più grande dell'errore puro ( $p\text{-value} \leq \alpha$ ) indica una significativa mancanza di *fitting* del modello che quindi non dovrebbe essere utilizzato;
- è possibile poi scegliere il modello ed eventualmente modificarlo riducendo il numero di coefficienti: in questo modo si riduce il numero di punti richiesti dal modello;
- una volta scelto il modello si visualizza l'analisi ANOVA per il modello, i relativi coefficienti, il residuo valutato come *Lack of Fit*; il modello dev'essere significativo, al contrario il *Lack of Fit* deve essere non significativo. Il  $p$ -value resta il valore di riferimento da osservare per le valutazioni;
- insieme all'analisi della varianza si trova anche una tabella che indica i valori di deviazione standard, media e coefficiente di variazione del modello;

In *output* il software fornisce poi equazioni di previsione, relazionate da una tabella nella quale i coefficienti vengono correlati ai relativi errori.

Si visualizzano anche dei grafici di diagnostica quali:

- valori predetti contro valori reali; serve a verificare la presenza di un valore o un gruppo di valori che non sono correttamente predetti dal modello. Idealmente i valori reali dovrebbero accomodarsi sulla retta dei valori stimati dal modello,
- il grafico della probabilità normale, che indica se i residui seguono una distribuzione normale (la linea retta),

- valori residui contro quelli previsti: nel caso la dispersione sia casuale viene verificata l'ipotesi di varianza costante, mentre se il grafico mostra un trend dei dati a forma di cono (incremento della varianza) viene identificata la necessità di ricorrere ad una trasformazione dei dati,
- valori residui graficati al procedere delle prove (*Run*): dovrebbe ancora mostrare una dispersione casuale,
- valori residui contro un fattore: verifica se la varianza non considerata dal modello è diversa per i diversi livelli di un fattore; anche in questo caso la dispersione dovrebbe essere casuale,
- il grafico di *Box-Cox* suggerisce la trasformazione migliore per l'*output* dell'analisi; la trasformazione consigliata è basata sul miglior valore  $\lambda$  che si trova nel punto di minimo della curva generata dal logaritmo naturale della somma dei quadrati dei residui. Se l'intervallo di confidenza del 95% attorno a questo  $\lambda$  include 1, il software non consiglia una trasformazione specifica.

Sono disponibili anche grafici di influenza delle singole *Run*, come per esempio quello denominato *Cook's Distance*, che calcola la variazione della regressione senza l'*i*-esimo punto. I casi con valori  $D_i$  elevati dovrebbero essere esaminati: potrebbero essere causati da errori di registrazione, da un modello errato o da un punto di progettazione lontano dagli altri. Generalmente se  $D < 1$  l'eliminazione dell'*i*-esima prova non cambia in maniera apprezzabile le stime dei coefficienti di regressione.

Il metodo *Whitcomb*, usato dal software per individuare il modello migliore, sceglie i modelli che massimizzano i seguenti valori:

$$Score1 = M * L * R_{predicted}^2 \quad (3.5)$$

$$Score2 = M * L * R_{adjusted}^2 \quad (3.6)$$

Dove  $M$  è il risultato della somma dei quadrati della fase sequenziale, che va da 0 a 1, con 1 valore ottimale poiché minimizza il *p-value*, mentre  $L$  è il punteggio derivante dal test *Lack of Fit* ed è pari a 1 se il *p-value* del test è  $p \geq 0.1$ , oppure  $L = p/0.1$  se  $p < 0.1$ .



# Capitolo 4

## Materiali polimerici utilizzati

Nel quarto capitolo verranno esposte alcune proprietà e caratteristiche generali dei principali materiali polimerici utilizzati per il progetto, ovvero PP, PA12 e TPU. I polimeri puri possono essere modificati sia per incrementare le loro proprietà sia al fine di conferirgliene delle nuove. A tale scopo, in genere si impiegano additivi funzionali, cariche, mezzi coloranti e rinforzi. In questo capitolo saranno analizzati anche gli additivi scelti e testati per la realizzazione dei *blend*.

### 4.1 Materiali per gli scarponi da sci [17]

Come già accennato nel primo capitolo, le principali classi di prodotti presenti in commercio, valutando i maggiori produttori di scarponi da sci, sono i poliuretani termoplastici (TPU), i copolimeri poliolefinici, la poliammide (Nylon) e i copolimeri a blocchi di poliammide-polietero (Pebax).

I TPU possono avere diverse composizioni chimiche sia del blocco rigido che del blocco morbido. I due blocchi soft più utilizzati sono il polietero e il poliestere. Il diisocianato di metilendifenile (MDI) è il monomero più utilizzato per la preparazione del blocco rigido del poliuretano grazie alla sua struttura aromatica.

Polietilene e polipropilene sono le due poliolefine più utilizzate e sono spesso impiegate in miscela con gomme sintetiche come SBR (copolimero a blocchi stirene-butadiene) e SEBS (copolimero a blocchi stirene-etilene-butadiene-stirene).

La poliammide più utilizzata è il Nylon 12, poiché presenta le migliori proprietà di resistenza a fatica, minore densità e minore assorbimento d'acqua rispetto alle poliammidi più comuni, come il Nylon 6 e il Nylon 6,6. Il Pebax è un copolimero a blocchi di Nylon 12 con un blocco morbido a base etere.

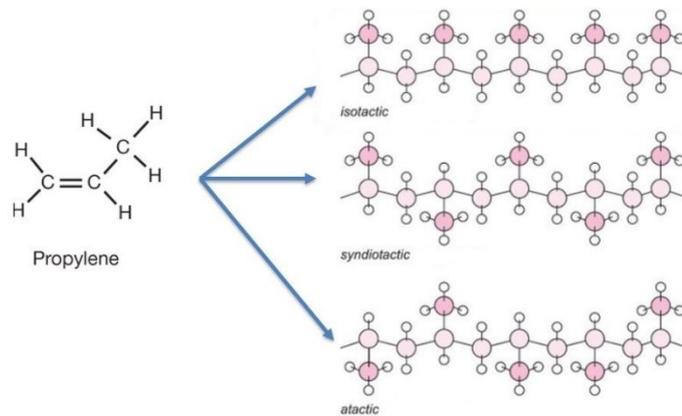
Per questo progetto verranno presi in esame PP, PA12 e TPU di cui di seguito sono presentate alcune proprietà e caratteristiche in relazioni ai gradi specifici impiegati.

## 4.2 Polipropilene

Il polipropilene (PP) è un polimero termoplastico che può mostrare diversa tatticità. Per tatticità, o tassa, si intende il tipo di configurazione stereochimica relativa tra atomi di carbonio asimmetrici adiacenti lungo la catena di un polimero. Il polimero è detto *isotattico* quando tutti gli atomi di carbonio hanno la stessa configurazione relativa, ovvero tutti i sostituenti che sporgono dalla catena principale sono sullo stesso lato; *sindiotattico* quando gli atomi di carbonio adiacenti hanno configurazioni opposte alternate, ovvero i sostituenti sporgono dalla catena principale in una direzione e nell'altra in modo alternato; *atattico* quando le configurazioni degli atomi di carbonio sono distribuite casualmente lungo la catena, e i sostituenti sporgono in una direzione o nell'altra in maniera casuale. I polimeri *atattici* sono generalmente gomme amorfe, dalle scarse possibilità applicative; quelli *isotattici* e *sindiotattici* invece, data la maggiore facilità nell'assumere una struttura cristallina o semi-cristallina, sono in genere plastiche rigide ampiamente utilizzate nell'industria. Il PP più interessante dal punto di vista commerciale è infatti quello *isotattico*: è un polimero semicristallino caratterizzato da un elevato carico di rottura, una bassa densità e una buona resistenza sia termica che all'abrasione. In generale, il PP mostra diverse proprietà che lo rendono adatto a sostituire altri materiali, come ad esempio vetro, metalli, cartoni o anche altri polimeri. Tali proprietà includono: inerzia chimica, resistenza al calore, barriera al vapore, buona trasparenza, buon compromesso tra impatto e rigidità, elasticità e riciclabilità.

La struttura del polimero e le sue configurazioni sono rappresentate in *Figura 4.1*.

Il PP viene prodotto a partire dal propilene, ottenuto da gasolio, nafta, etano e propano, il quale viene sottoposto a polimerizzazione stereospecifica. I processi di produzione del PP sono stati migliorati nel tempo al fine di renderli sempre più produttivi, con ridotti consumi energetici e quindi a minor impatto ambientale e ad elevata qualità dei prodotti.



**Figura 4.1:** Formula chimica del monomero e possibili configurazioni del polimero

Nella vita di tutti i giorni troviamo moltissimi oggetti prodotti in PP, ad esempio utensili da cucina, cruscotti e paraurti degli autoveicoli, tappi ed etichette delle bottiglie di plastica, custodie dei CD, capsule del caffè e bicchieri. È usato anche come isolante per cavi elettrici, per tubi di acqua e gas, oggetti e componenti da costruzione e così via. Ha basso punto di fusione (circa 160°C) e transizione vetrosa tra -20°C e +20°C.

Il materiale a base PP utilizzato in queste studio è il *compound* PP/SEBS. Alcune proprietà utili sono riportate in *Tabella 4.1*.

**Tabella 4.1:** Proprietà reologiche, meccaniche e termiche del PP/SEBS Marfran 330

<b>Proprietà</b>	<b>Valore</b>
Densità	0.890 g/cm <sup>3</sup>
Modulo elastico a flessione	90-500 MPa
Allungamento a rottura	800-700 %
Hardness	35-62

### 4.3 Poliammide 12

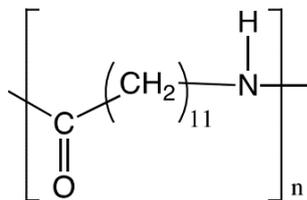
Il PA12, anche detto Nylon 12, è un materiale termoplastico semicristallino-cristallino lineare, prodotto a partire dalla reazione di polimerizzazione per apertura dell'anello dell'ammide ciclica lauril-lattame o dall'acido ε-amminododecanoico (H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>COOH). Il monomero ha 12 atomi di carbonio nella struttura ripetitiva, da cui il nome Nylon 12.

In generale, le poliammidi presentano numerosi legami a idrogeno intra- e intermolecolari dovuti alla presenza di gruppi CONH che originano notevoli forze di coesione. Tale caratteristica, insieme alla regolarità delle catene, conferisce a questi polimeri significative percentuali di cristallinità e attribuisce al materiale ottime caratteristiche meccaniche.

La poliammide 12 presenta proprietà intermedie tra i nylon alifatici a catena corta (ad esempio, Nylon 6 e Nylon 6,6) e le poliolefine. Nel contesto delle poliammidi, risulta la più leggera, per questo è comune il suo utilizzo nel settore dei trasporti, e con il punto di fusione più basso (170-180°C). L'ottima resistenza chimica e agli agenti atmosferici rendono il Nylon 12 un buon candidato per un'ampia varietà di applicazioni. Le sue proprietà meccaniche, come durezza, resistenza alla trazione e resistenza all'abrasione, sono simili a quelle del Nylon 6 e del Nylon 6,6 mentre la più bassa densità e il più basso assorbimento d'acqua derivano dalla lunghezza della catena idrocarburica, che gli conferisce anche stabilità dimensionale e una struttura quasi simile alla paraffina.

Risulta inoltre insensibile alla fessurazione da stress ed esibisce elevato modulo elastico, elevate durezza e resistenza all'abrasione. La transizione vetrosa si osserva attorno ai 50°C.

Viene utilizzata comunemente per film nel settore alimentare, farmaceutico e medico, come materiale isolante per coprire cavi e per tubi per diversi impieghi. È anche molto diffuso per la produzione di articoli sportivi e per il tempo libero. Inoltre ha una vasta gamma di applicazioni come additivo.



**Figura 4.2:** Unità formula chimica del polimero PA12

I gruppi ammidici polari rendono le poliammidi piuttosto igroscopiche, ma migliorano apprezzabilmente anche la resistenza all'urto, poiché le molecole d'acqua assorbite agiscono da plastificante, aumentando la tenacità.

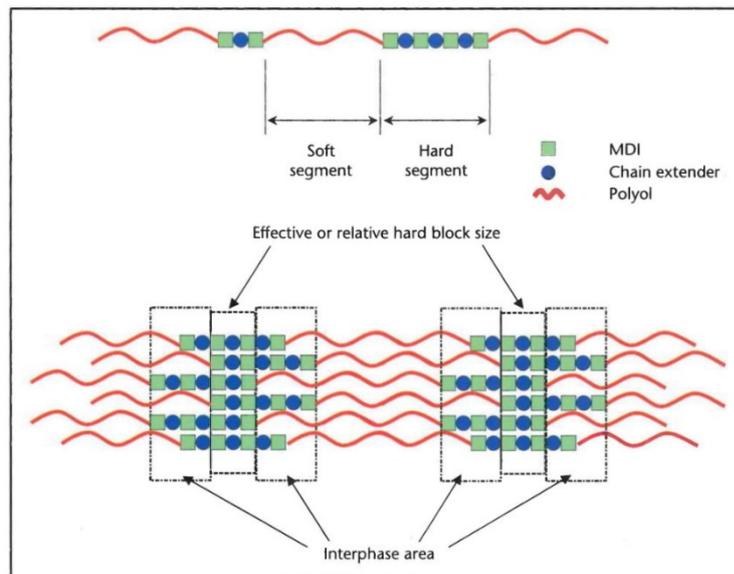
Il PA12 impiegato per questo studio è il *Grilamid L20A HL NZ Natural*, le cui proprietà più significative vengono riportate da scheda tecnica nella seguente *Tabella 4.2*.

**Tabella 4.2:** Proprietà reologiche, meccaniche e termiche del *Grilamid L20A HL NZ Natural* da scheda tecnica

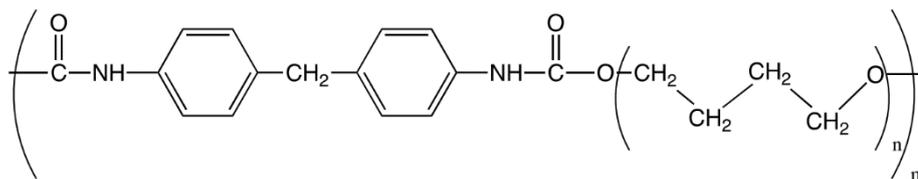
<i>Proprietà</i>	<i>Condizioni</i>	<i>Valore</i>
<i>Melt Flow Index</i>	-	-
Densità	-	0.980 g/cm <sup>3</sup>
Modulo elastico	-	1000 MPa
Allungamento a rottura	-	> 50%
Resistenza all'impatto ( <i>Charpy</i> )	Notched, 23°C	85 kJ/m <sup>2</sup>
T <sub>g</sub>	-	-
Hardness	Shore D	65

## 4.4 Poliuretano termoplastico

Il poliuretano termoplastico è un elastomero termoplastico amorfo con caratteristiche sia della gomma che della plastica che gli conferiscono proprietà come durata, flessibilità ed eccellente resistenza alla trazione. I TPU sono copolimeri a blocchi segmentati lineari, composti da segmenti duri (HS) e segmenti morbidi (SS): il segmento morbido è costituito da un poliolo (ad esempio polietere o poliesteri); il segmento duro è formato da un estensore di catena (diolo a basso peso molecolare) e da un isocianato, in genere difenilmetano diisocianato (MDI), un diisocianato aromatico (*Figura 4.3*). Questa alternanza di segmenti duri e morbidi fornisce elevate proprietà meccaniche all'interno di un ampio range di temperature.



**Figura 4.3:** Schema di polimero a blocchi segmentati e arrangiamento della catena del blocco rigido [44]



**Figura 4.4:** Struttura molecolare del TPU

Il TPU trova applicazione in quasi tutti i rami industriali tra cui automobilistico, sportivo e tessile.

Ai fini di questo progetto è stato utilizzato il TPU *Laripur 5850*, elastomero poliuretano termoplastico a base poliesteri, di cui vengono indicate alcune proprietà presenti in scheda tecnica nella seguente *Tabella 4.3*.

**Tabella 4.3:** Proprietà reologiche, meccaniche e termiche del *Laripur 5850* da scheda tecnica

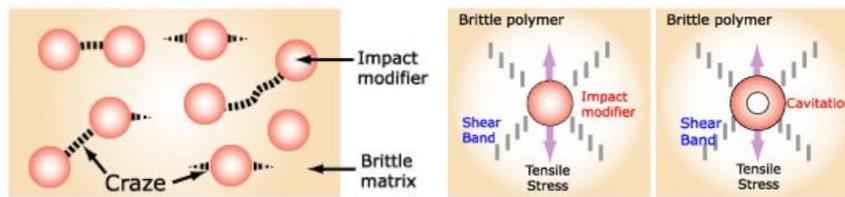
<b>Proprietà</b>	<b>Condizioni</b>	<b>Valore</b>
<i>Melt Flow Index</i>	-	-
Densità	-	1,18 g/cm <sup>3</sup>
Modulo elastico a flessione	-	270 MPa
Allungamento a rottura	-	440%
Resistenza all'impatto ( <i>Izod</i> )	Unnotched, -20°C	12,6 kJ/m <sup>2</sup>
T <sub>g</sub>	-	100-120°C
Hardness	Shore D	58

## 4.5 Additivi [26], [27]

Al fine di incrementare le proprietà dei tre polimeri principali sopra indicati, sono stati testati diversi additivi aggiunti alla matrice in diverse percentuali. La scelta di tali additivi è stata indirizzata principalmente su modificatori di impatto, noti per compatibilità chimica con la matrice (PP non polare, TPU e PA12 polari). Lo scopo generale dei modificatori di impatto è quello di assorbire l'energia dell'urto inducendo la deformazione plastica prima che possa verificarsi la formazione e la propagazione della cricca, migliorare la durata e la tenacità. La quantità di additivo aggiunto dipende dal livello di resistenza agli urti necessario per le applicazioni finali, ma generalmente sono richiesti bassi livelli (< 10%). Nel caso degli scarponi da sci è necessaria una resistenza agli urti alle basse temperature, ma anche un certo livello di flessibilità che devono garantire l'affidabilità del prodotto anche se colpito a basse temperature e ad alta velocità. A tal fine è necessario un modificatore di impatto reattivo con bassa  $T_g$ . Oltre alle prestazioni di impatto, tali modificatori aiutano a migliorare altre caratteristiche del materiale come:

- Proprietà ottiche
- Trazione
- Resistenza agli agenti atmosferici
- Lavorabilità
- Infiammabilità
- Distorsione termica

La natura elastomerica e gommosa dei modificatori di impatto assicura l'assorbimento o la dissipazione dell'energia dovuta all'urto. Infatti, disperdendo l'additivo nella matrice più fragile, questo sarà in grado di assorbire l'energia e fermare la propagazione della cricca. Inoltre, si assiste alla formazione di *shear bands* attorno alla particella elastomerica, altro meccanismo che facilita l'assorbimento di energia di deformazione. Questo meccanismo è sempre accompagnato dal fenomeno della cavitazione della particella di additivo (apparizione dei vuoti) anch'esso in grado di assorbire energia (Figura 4.5).



**Figura 4.5:** Meccanismi di assorbimento di energia del modificatore d'impatto

Per essere efficiente, la fase dispersa deve avere le seguenti proprietà:

- Capacità di smorzamento: generalmente vengono utilizzati materiali a bassa transizione vetrosa e polimeri a bassa cristallinità.
- Buona coesione con la fase continua: la mancanza di coesione può avviare cricche che possono poi propagarsi fino alla rottura.

La compatibilità avrà anche un impatto sulle dimensioni, sulla regolarità e sulla stabilità della fase dispersa, influenzando le prestazioni meccaniche del componente.

Le caratteristiche generali di tali additivi possono dunque essere riassunte come segue:

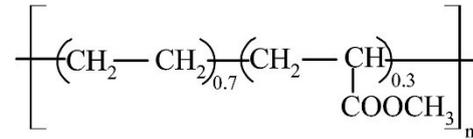
- Temperatura di transizione vetrosa bassa;
- Efficacia con quantità minime;
- Dimensione ottimale delle particelle e distribuzione granulometrica;
- Buona adesione alla matrice.

Per realizzare i *compound*, i componenti sono stati miscelati in estrusore sotto forma di pellet o polvere. Una volta ottenuto il *blend*, sono stati effettuati test termici (analisi calorimetrica differenziale ed analisi termogravimetrica) e realizzati provini standardizzati mediante stampaggio ad iniezione su cui sono stati eseguiti test meccanici, al fine di scegliere l'additivo e la percentuale ottimali per ogni matrice. Di seguito è riportata una breve descrizione degli additivi testati.

#### 4.5.1 EMaco (Elvaloy™ AC 1224)

Fornito da Dow, è un copolimero di etilene e metil-acrilato (EMaco). È compatibile con la maggior parte dei polimeri e viene utilizzato quando si cercano proprietà quali plasticità, tenacità, flessibilità, polarità e resistenza agli urti. Questo additivo è stato

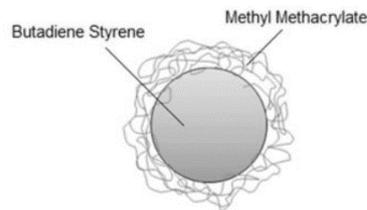
testato e scelto per ottimizzare le proprietà del TPU. In *Figura 4.6* è rappresentata la sua struttura chimica.



*Figura 4.6:* Struttura chimica del copolimero

#### 4.5.2 MBS (*Paraloid™ EXL-2650J*)

Prodotto da Dow, è un modificatore di impatto a base metilmetacrilato butadiene stirene (MBS), con una struttura a guscio che vede un *core* in butadiene e una *shell* in PMMA (*Figura 4.7*). La dimensione delle particelle di gomma è ben definita e non è influenzata dalle condizioni di *compounding*, ma l'additivo deve essere disperso e accoppiato alla matrice in modo opportuno al fine di tenacizzare il polimero efficacemente. Il *Paraloid* è stato scelto come additivo per il PA12 e per il TPU.

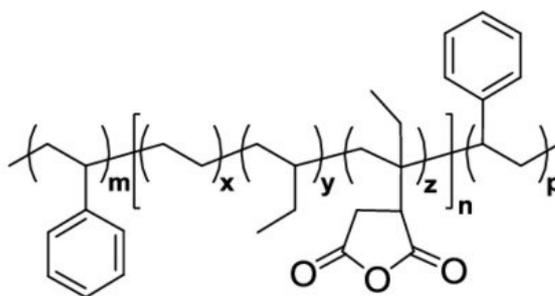


*Figura 4.7:* Struttura core-shell dell'MBS

#### 4.5.3 SEBS-g-MAH (*Europrene® SOL THX3300*)

Il SEBS appartiene alla famiglia degli elastomeri termoplastici a basso peso molecolare. È un copolimero triblocco lineare a base stirenica, in cui la fase elastomerica è modificata mediante idrogenazione selettiva di una gomma SBS (stirene-butadiene-stirene), che porta alla formazione di un segmento elastomerico in cui le unità etileniche si alternano alle unità butileniche. Il SEBS impiegato in questo studio è prodotto da Versalis e

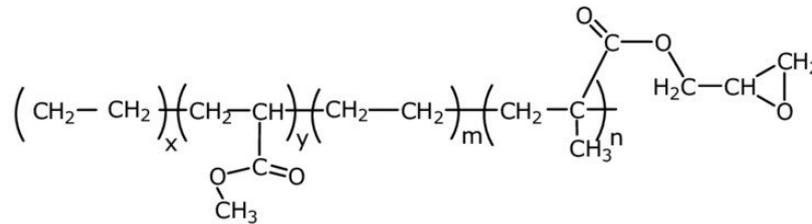
commercialmente noto con il nome Europrene SOL THX3300; si tratta di polimero è a base di stirene ed etilene/butilene con un contenuto di stirene del 30% in peso e innestato con 1% in peso di anidride maleica. Tale composizione garantisce un'ottima resistenza all'ossidazione, eccellente stabilità termica e ottime proprietà meccaniche per la produzione di compound a base di gomme termoplastiche o attrezzatura sportiva. Tali caratteristiche derivano dalla presenza di una fase elastomerica che gli conferisce le proprietà elastiche tipiche di una gomma ed una fase plastica che garantisce rigidità, resistenza all'abrasione e al calore. Data la natura prettamente apolare relativa alla sua composizione chimica è stato scelto come additivo principale per il PP.



**Figura 4.8:** Struttura chimica del SEBS-g-MAH (Europrene® SOL THX3300)

#### 4.5.4 E-MA-GMA (Lotader® AX8900)

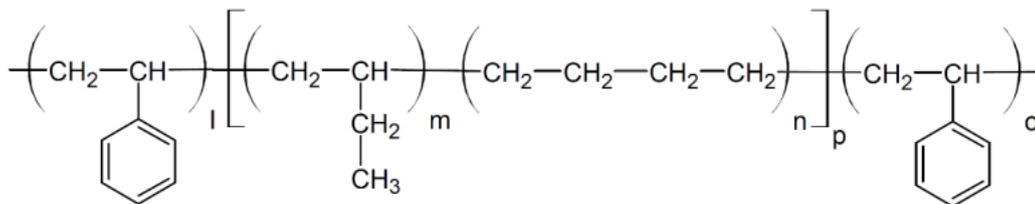
Prodotto da Arkema, si tratta di un terpolimero casuale etilene-metilacrilato-glicidilmetacrilato in cui l'estere acrilico apporta plasticità e polarità, mantenendo un'elevata stabilità termica durante la lavorazione, l'alto contenuto di estere acrilico porta ad un'elevata flessibilità (bassa cristallinità) e duttilità, migliorando il comportamento di assorbimento degli urti e infine il glicidilmetacrilato fornisce reattività (rispetto ai gruppi OH, COOH e NH<sub>2</sub>), portando a una dispersione ottimale durante la miscelazione del fuso con i polimeri termoplastici ingegneristici. La struttura chimica è presentata in *Figura 4.19*. In questo studio è stato usato come additivo per la PA12.



**Figura 4.9:** Struttura chimica dell'additivo E-MA-GMA (Lotader AX8900)

#### 4.5.5 SEBS (Megol IA60PUG / SH70A)

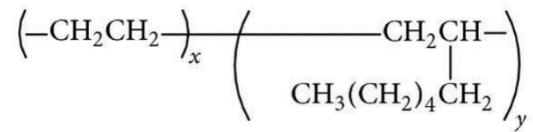
Copolimero a blocchi traslucido a base di stirene etilene butilene stirene (SEBS) (*Figura 4.10*), fornisce un'eccellente resistenza agli agenti atmosferici e al graffio. Fornito da API (APPLICAZIONI PLASTICHE INDUSTRIALI), è stato impiegato come additivo del PP.



**Figura 4.10:** Struttura chimica dell'additivo SEBS (Megol)

#### 4.5.6 Etilene-Ottene (Engage 8401)

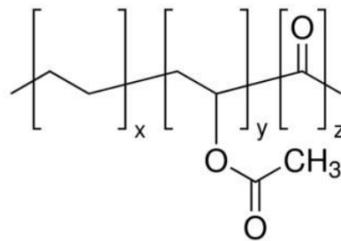
Si tratta di un elastomero poliolefinico prodotto da Dow, costituito da un copolimero etilene-ottene (*Figura 4.11*) solitamente utilizzato per beni durevoli da stampaggio ad iniezione e fornire miglioramenti nelle performance di resistenza all'impatto. Il materiale presenta una fluidità relativamente alta, ridotta durezza e una bassa temperatura di transizione vetrosa, motivi che possono indurre ad utilizzare un contenuto ridotto rispetto ad altri additivi. Dato che è possibile ottenere miglioramenti anche con quantitativi contenuti, è appropriato per non compromettere eccessivamente le prestazioni di base del materiale e la sua processabilità. È stato additivato al PP.



**Figura 4.11:** Struttura del copolimero a base etilene-ottene

#### 4.5.7 E-VA-CO (Elvaloy 742)

Prodotto da Dow, si tratta di un copolimero etilene/vinil acetato/monossido di carbonio (E/VA/CO) ad alto peso molecolare. Modificatore permanente e resistente alla migrazione di PVC, CPVC e TPU, è infatti stato associato al TPU (*Figura 4.12*).



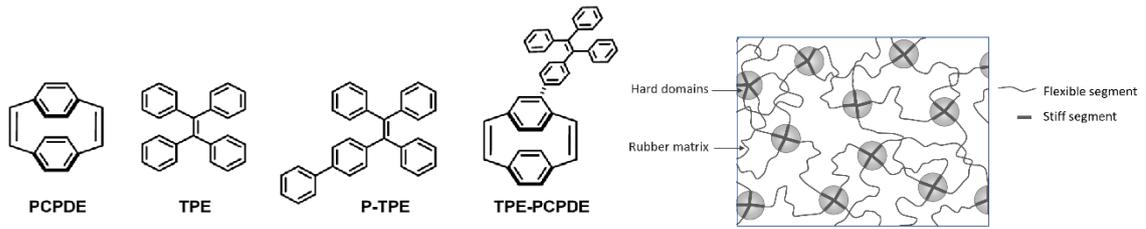
**Figura 4.12:** Struttura del copolimero E/VA/CO Elvaloy 742

#### 4.5.8 EAco (Fusabond AEB560D)

Copolimero a base etilene acrilato modificato chimicamente. Si tratta di un modificatore di impatto prodotto da Dow, caratterizzato da alta polarità che fornisce una buona combinazione di flusso e tenacità ed è stato additivato alla PA12.

#### 4.5.9 TPE (Kraiburg TPE)

Elastomero termoplastico morbido e flessibile, additivato al TPU (*Figura 4.13*).



**Figura 4.13:** Formula di struttura e morfologia del TPE



# Capitolo 5

## Metodi di lavorazione e caratterizzazione

Il quinto capitolo descrive i processi e la relativa strumentazione utilizzati in fase sperimentale. Nello specifico, durante fase di *processing*, definita come la serie di fasi utilizzate nella trasformazione di materie prime in prodotti attraverso una successione di processi con varie procedure meccaniche o chimiche, si è realizzata la formatura dei campioni. Nella fase di caratterizzazione sono state eseguite analisi chimiche, reologiche, meccaniche e termiche.

### 5.1 Formatura

Per formatura si intende la trasformazione di un polimero già sintetizzato, o in uno stato intermedio di sintesi, in un prodotto desiderato. I processi utilizzati per la fabbricazione forniscono generalmente due funzioni principali, quali la realizzazione di manufatti o l'alterazione dei materiali. La formazione di prodotti è solitamente ottenuta mediante stampaggio, mentre per modificare lo stato fisico o la composizione dei materiali si può ricorrere ad una serie di operazioni chimiche, meccaniche e termiche.

A prescindere dalla forma fisica del polimero di partenza (granuli, polveri, liquidi viscosi), un processo di produzione comprende un riscaldamento del materiale e l'applicazione di una forza, o pressione, che viene in genere imposta quando il materiale si trova allo stato fluido (per consentire la formatura con pressioni ridotte). Segue quindi la fase di formatura, in cui si attribuisce alla massa fluida la forma finale desiderata. Per conservare la forma impressa, per i termoplastici è sufficiente un raffreddamento, mentre per i materiali termoindurenti e per gli elastomeri occorre un ulteriore riscaldamento in modo tale che si completino le reazioni necessarie. Oltre al tipo di materiale, per la scelta di un tipo di processo è necessario considerare la forma e le dimensioni del manufatto da

realizzare, il costo (tecnologie più precise sono in genere meno economiche) e i volumi di produzione.

Nei paragrafi che seguono saranno presentate le tecnologie di estrusione, di stampaggio ad iniezione e di stampa 3D.

### ***5.1.1 Essiccazione e rilevazione dell'umidità residua***

Per alcuni materiali polimerici, prima del processo di formatura, risulta necessaria una fase di essiccazione. Infatti alcuni materiali plastici hanno la tendenza a trattenere più o meno umidità, in dipendenza principalmente dalla loro natura chimica, ma anche dall'umidità e dalla temperatura dell'aria dell'ambiente in cui si trovano. In base alla tendenza ad assorbire le molecole d'acqua, i polimeri si possono suddividere in igroscopici, se l'acqua si assorbe all'interno del materiale stesso, e non igroscopici, se l'umidità si deposita solo sulla superficie. Di conseguenza, il processo di essiccazione sarà diverso nei due casi: i materiali igroscopici richiedono l'utilizzo di deumidificatori dedicati, nei quali aria calda preventivamente deumidificata viene insufflata in un silo contenente il materiale da essiccare al fine di asportare l'acqua contenuta nei granuli polimerici; per i materiali non igroscopici non generalmente necessario procedere mediante essiccazione o eventualmente può essere sufficiente l'utilizzo di essiccatori ad aria calda che asportino l'umidità superficiale.

Al termine dell'essiccazione è utile controllare il residuo di umidità prima di passare alla fase di formatura o alla determinazione del *Melt Flow Index* (MFI), al fine di verificare se le condizioni di essiccazione siano risultate efficaci.

Per l'essiccazione è stato utilizzato un essiccatore ad aria compressa (*Figura 5.1*).



**Figura 5.1:** Essiccatore ad aria compressa DAC6 DRYER

L'essiccatore ad aria compressa DAC6 DRYER, fornito da Plastic Systems S.p.A., riceve aria compressa (con tracce di umidità) che passa attraverso le torri di essiccamento contenenti i setacci molecolari, dove viene depurata e deumidificata prima di essere riscaldata al fine di raggiungere un valore di temperatura di rugiada prossimo  $-40^{\circ}\text{C}$ ; l'aria secca e calda arriva alla tramoggia attraverso uno sparger situato al fondo dell'essiccatore e fluendo verso lo scarico di uscita, situato nella parte superiore della tramoggia stessa, lambisce il materiale da essiccare rimuovendone l'umidità mediante strippaggio.

Per la misurazione del contenuto di umidità è stato utilizzato lo strumento AQUATRAC fornito da Brabender Messtechnik® GmbH & Co KG (Figura 5.2).



**Figura 5.2:** Aquatrac di Brabender Messtechnik® GmbH & Co KG

Questo strumento è specifico per prodotti solidi granulari ed il suo funzionamento è regolato dalla norma UNI EN ISO 15512, metodologia C detta anche metodo manometrico.

Il materiale viene inserito in granuli in un contenitore sigillato sotto vuoto e riscaldato, così che l'acqua al suo interno evapori, entrando in contatto con un reagente (idruro di calcio,  $\text{CaH}_2$ ) posto in un filtro al di sopra del campione; si sviluppa una reazione tra acqua ed idruro di calcio che, tra i suoi prodotti, presenta idrogeno gassoso ( $\text{H}_2$ ) in quantità proporzionale al contenuto d'acqua. L'idrogeno gassoso provoca una variazione della pressione interna che viene registrata da un trasduttore piezoelettrico. Questa variazione viene tradotta in contenuto d'acqua in *ppm*.

A seconda del tipo di polimero, si hanno condizioni di processo ottimali, che devono garantire l'essiccazione richiesta ( $RH < 1000\text{ppm}$ ).

In riferimento ai polimeri impiegati in questo progetto, TPU e PA12 sono classificati come igroscopici e necessitano pertanto una fase di essiccazione prima del *processing*; è consigliata un'essiccazione ad una temperatura di  $80^\circ\text{C}$  di 3-6 h per il PA12 e 4-12 h per il TPU, condizioni che si sono rivelate sufficienti dopo la verifica di umidità residua tramite esame con Aquatrac. Le poliolefine non contengono invece gruppi polari.

### 5.1.2 Estrusione

Il processo di estrusione è la principale tecnologia di formatura e di *compounding* dei polimeri.

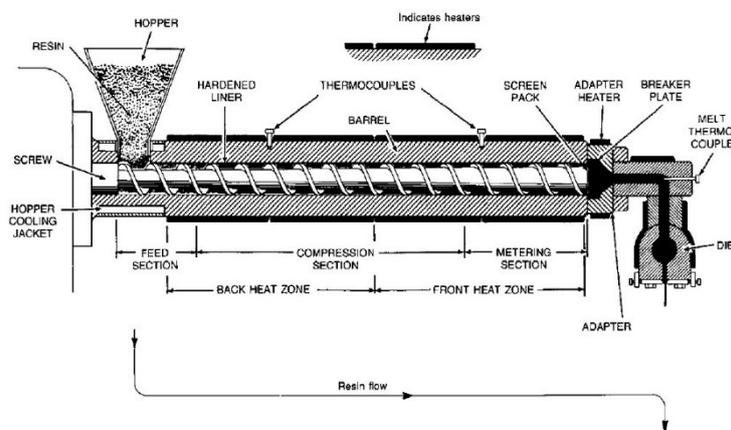
Il sistema di estrusione si può suddividere in tre settori distinti (*Figura 5.3*):

- I. Zona di alimentazione: il materiale in forma di pellet o polvere viene caricato nella vite inserendolo da una tramoggia. Il sistema di alimentazione è dotato di dosatori ponderali o volumetrici, utili a garantire le corrette proporzioni tra i componenti della miscela. Il materiale ancora solido, una volta inserito nel sistema vite-cilindro, viene trasportato verso la successiva zona di compressione e dosaggio;
- II. Zona di compressione: qui il polimero viene riscaldato e quindi fuso grazie al riscaldamento del settore stesso e agli sforzi meccanici sviluppati sul polimero dal moto delle viti. Le resistenze elettriche permettono un riscaldamento controllato attraverso una rampa di temperatura scelta a seconda della natura del materiale, in modo che mantenga la viscosità entro valori utili alla lavorazione; le viti in rotazione nel cilindro riscaldato generano, a contatto col polimero, attrito, pressione e calore necessari alla fusione del materiale;

III. Zona di dosaggio: questa zona risulta fondamentale per l'omogeneizzazione del materiale.

All'estremità del sistema cilindro-vite, il polimero fuso e miscelato fluisce dalla filiera, parte terminale dell'estrusore, attraverso un foro che genera un filamento continuo.

Il materiale viene subito immerso in una vasca d'acqua allo scopo di raffreddarlo e saldarlo nella geometria generata all'ugello. Una volta solidificato, il materiale può essere



**Figura 5.3:** Sezioni della zona cilindro-vite in un estrusore

filato o tagliato in forma di pellet utilizzando una taglierina posta in linea all'estrusore.

Numero, geometria e verso di rotazione delle vite variano in base alla tipologia di estrusore. I due parametri principali caratterizzanti il tipo di vite sono:

- Lunghezza in termini di numero di diametri ( $L/D$ ), ovvero il rapporto tra la lunghezza totale della vite ed il suo diametro esterno: valori elevati corrispondono ad una buona miscelazione e fusione, ma anche ad alta energia necessaria alla rotazione della vite;
- rapporto di compressione ( $H_D/H_M$ ), ovvero il rapporto fra la profondità del canale della zona iniziale di alimentazione ( $H_D$ ) e quella finale di dosaggio ( $H_M$ ).

Per questo progetto è stato utilizzato un estrusore COLLIN ZK25, di tipo *bivite co-rotante intermeshing* con filiera ad un unico ugello, rapporto  $L/D$  pari a 24, vite di diametro pari a 25 mm con velocità massima di rotazione di 200rpm (*Figura 5.4*). Le due vite co-rotanti creano un percorso a otto per il materiale, che ha così un continuo contatto con le pareti

calde del cilindro. Ciò produce un efficiente riscaldamento, minori sforzi complessivi di taglio rispetto ad un sistema di viti contro-rotanti e maggiori tempi di permanenza del polimero nel sistema stesso, che risulta in una migliore miscelazione ma contemporaneamente in un più elevato rischio di degradazione.



Figura 5.4: Estrusore COLLIN ZK25

### 5.1.3 Stampaggio ad iniezione

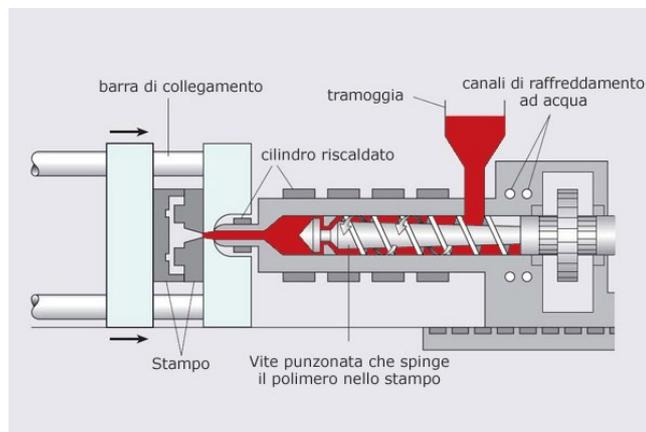
Lo stampaggio ad iniezione è un processo di tipo discontinuo ad elevata produttività grazie alla sua automazione. Permette la produzione di manufatti di forma 3D con dimensioni comprese fra qualche mm e qualche m. Tra gli svantaggi si annoverano l'elevato costo del macchinario e dello stampo.

Una pressa a vite punzonante è costituita principalmente da due parti (Figura 5.5):

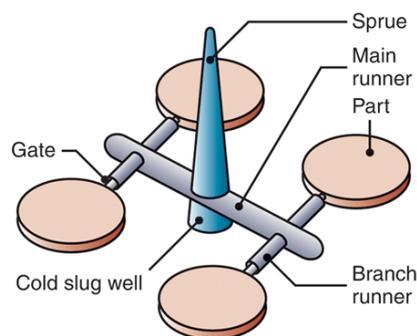
- I. Gruppo di plastificazione/iniezione: il cui principio di funzionamento si basa su una vite che ruota mobilitando il materiale solido contenuto in una tramoggia di carico verso il cilindro di plastificazione, riscaldato ad una temperatura maggiore di quella di fusione del polimero; il polimero all'interno del cilindro fonde e si raccoglie nella camera di iniezione in testa al gruppo di plastificazione fin quando il suo volume è sufficiente al completo riempimento dello stampo. A questo punto viene spinto dalla vite nella cavità dello stampo metallico attraverso un ugello;
- II. Gruppo stampo: il polimero fuso raggiunge lo stampo attraverso dei canali detti *runner*. Il primo che incontra, la materozza (*sprue*), ha geometria cilindrica con sezione crescente lungo la direzione del flusso, mentre l'ultimo prima di entrare

nello stampo vero e proprio, ha sezione notevolmente minore ed è chiamato *gate* (Figura 5.6). Raggiunta la cavità, che presenta la forma del manufatto desiderato e temperatura minore, il materiale si raffredda e solidifica, compiendo una contrazione volumetrica che viene bilanciata da fuso in eccesso spinto nella cavità dalla vite punzonante che applica una pressione costante su un cuscinetto di residuo di materiale presente nel cilindro di plastificazione.

Lo stampo è formato da una parte fissa e da una mobile che può allontanarsi dalla parte fissa permettendo l'estrazione del manufatto con l'aiuto di un opportuno sistema di estrazione composto da estrattori.



**Figura 5.5:** Unità di iniezione e stampo in una pressa ad iniezione



**Figura 5.6:** Schema del sistema di alimentazione

La pressa a iniezione utilizzata in questo lavoro è la CanBio V55-200 (Figura 5.7) fornita da Negri Bossi, con una forza di chiusura dello stampo di 550kN.

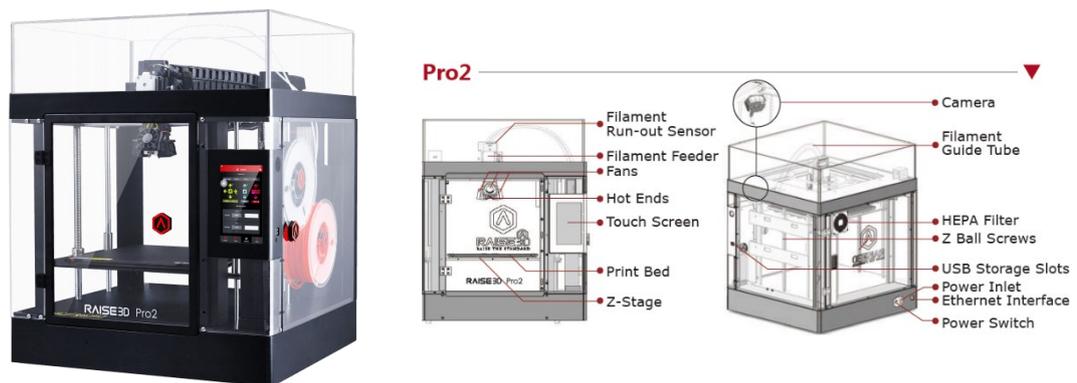


*Figura 5.7: Pressa ad iniezione Negri Bossi*

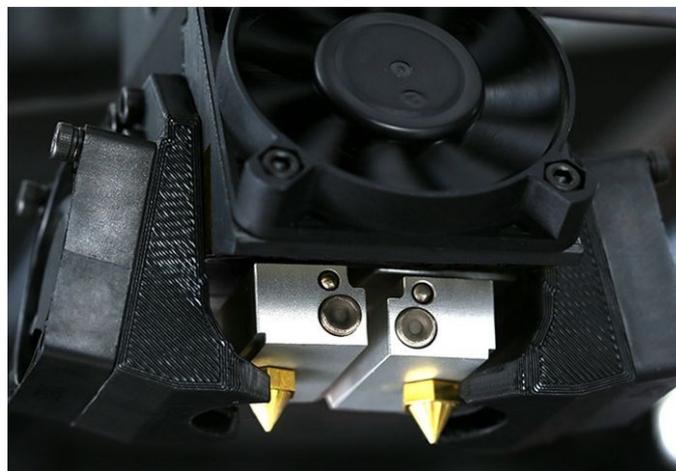
### **5.1.4 Stampa 3D**

Come visto nel capitolo dedicato alla stampa 3D, questa tecnologia ha acquisito importanza negli ultimi anni grazie ai suoi numerosi vantaggi. È qui riepilogato brevemente il funzionamento della tecnica FDM, principale tipologia di stampa 3D impiegata nel presente studio. Il principio di funzionamento si basa su un filamento continuo di materiale polimerico, avvolto in una bobina, scaldato da un ugello mobile al di sopra della sua temperatura di fusione, per raggiungere lo stato semi-liquido, ed è estruso su una piattaforma, a sua volta riscaldabile, in modo da stampare un componente attraverso una procedura *layer-by-layer*.

La stampante usata in questo progetto è la RAISED 3D Pro2 (Figura 5.8), con doppio ugello di diametro 0,4 mm e filamento stampabile di diametro 1,75mm. A livello di movimentazione, si ha un sistema ad assi incrociati per X e Y con scorrimento su bronzine e cuscinetti a manicotto, mentre per l'asse Z sono presenti due grosse viti a ricircolo di sfere, e quattro assi di scorrimento con cuscinetti a manicotto. Può supportare una vasta gamma di materiali poiché può raggiungere i 300°C all'ugello e una velocità di stampa di 150 mm/s. L'ambiente interno si riscalda passivamente grazie al piano di stampa e alla ventola interna di ricircolo (la temperatura interna può raggiungere circa i 45°C con il piano di stampa impostato a temperatura massima di 110°C). Il software di *slicing* supportato dalla stampante è *IdeaMaker*, sul quale è possibile gestire e modificare tutti i parametri di stampa tramite computer. I parametri di stampa sono stati descritti nel paragrafo 1.2.1.5.



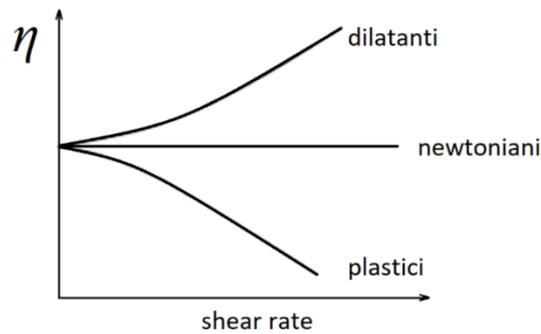
*Figura 5.8: Stampante RAISED 3D Pro2, macchina e schema con descrizioni unità*



*Figura 5.9: Stampante RAISED 3D Pro2, particolare di ugelli e ventole di raffreddamento*

## 5.2 Caratterizzazione reologica [28]

I materiali polimerici, a causa del loro elevato peso molecolare, hanno una viscosità che dipende oltre che dalla natura del fluido, dalla temperatura e dalla pressione anche dal peso molecolare, dalla sua distribuzione e dalle condizioni di moto. Per i fluidi pseudoplastici, quindi per i polimeri, la viscosità apparente diminuisce all'aumentare della velocità di deformazione (*shear rate*).



**Figura 5.10:** Andamento della viscosità apparente rispetto alla velocità di deformazione per materiali dilatanti, newtoniani e pseudoplastici

Aumentando la sollecitazione si assiste ad un progressivo orientamento della macromolecola nella direzione di flusso che provoca una diminuzione della viscosità ( $\eta$  in *Figura 5.10*), fino al raggiungimento di un valore minimo e costante ad orientamento completo, stato generalmente non raggiunto in normali condizioni di processo. Quando la sollecitazione viene interrotta, l'elasticità del fuso fa riprendere la conformazione aggrovigliata purché il contenuto energetico sia sufficientemente alto.

È utile conoscere la viscosità a taglio poiché essa è correlata al peso molecolare medio del polimero, fattore che governa il flusso (portate, perdite di carico, ...) del fuso durante il *processing* e le proprietà meccaniche del manufatto finale. Infatti proprietà reologiche e meccaniche dipendono dal peso molecolare medio poiché sono influenzate dal numero di terminali di catena del polimero: i terminali presentano un maggior volume libero, quindi maggior mobilità rispetto ai segmenti interni della macromolecola; un basso peso molecolare, quindi, comporta maggior volume libero e maggior deformabilità, viceversa ad alti pesi molecolari si ha la formazione di *entanglements* che riducono la mobilità delle catene con conseguente aumento della difficoltà di deformazione e quindi della resistenza meccanica. La conoscenza della viscosità o del peso molecolare medio risulta quindi fondamentale per progettazione e controllo del processo, scelta dell'attrezzatura per la formatura, controllo della qualità e delle prestazioni meccaniche del prodotto realizzato o acquistato.

Uno degli indicatori della viscosità a taglio è l'indice di fluidità del fuso polimerico (MFI - *Melt Flow Index*), infatti questo valore è inversamente proporzionale al peso molecolare medio del polimero, quindi alla sua viscosità.

Il metodo di riferimento per la determinazione del MFI è lo Standard ISO 1133 e lo strumento utilizzato è il plastometro ad estrusione (*Figura 5.11*): si caricano alcuni grammi di polimero in una camera di acciaio riscaldata al di sopra della temperatura di fusione del materiale da analizzare, si attende qualche minuto per il preriscaldamento e in seguito si applica, tramite un apposito pistone, il carico indicato da norma in base al tipo di polimero; il materiale viene spinto dal pistone attraverso un ugello di diametro noto e si misura la quantità in grammi che fuoriesce in un intervallo di tempo di 10 minuti.



*Figura 5.11: Plastometro per la misura del Melt Flow Index*

## 5.3 Caratterizzazione mediante spettroscopia infrarossa

La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) è una tecnica di analisi spettroscopica non distruttiva, utilizzata soprattutto per la caratterizzazione dei materiali tramite i relativi legami chimici.

Questo metodo sfrutta il fatto che una molecola che assorbe un fotone infrarosso passa dal suo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato; le vibrazioni provocate possono essere di due tipi: stiramento del legame (*stretching*) e deformazione dell'angolo di legame (*bending*). Quando una radiazione viene assorbita, la relativa variazione di energia viene rilevata dallo strumento e registrata come un segnale in

funzione del tempo. Questo segnale viene poi elaborato con un algoritmo matematico, la trasformata di Fourier, che trasforma la risposta, ottenuta in funzione del tempo, in un valore in funzione della frequenza del fotone incidente, migliorando così il rapporto segnale/rumore e fornendo uno spettro di più facile interpretazione.

L'*output* è uno spettro di trasmittanza, che è la percentuale di radiazione incidente che passa attraverso il campione senza essere assorbita, o assorbanza, che al contrario è la frazione di radiazione incidente assorbita, in funzione del numero d'onda del fotone incidente, utilizzato dagli analisti per identificare e/o quantificare il materiale.

La risposta qualitativa si ottiene grazie al fatto che ogni composto organico presenta uno spettro di trasmissione o assorbimento delle radiazioni IR caratteristico, che dipende dalla corrispondente struttura molecolare. Una radiazione viene assorbita solo se ha un'energia pari a quella con cui vibra un certo legame.

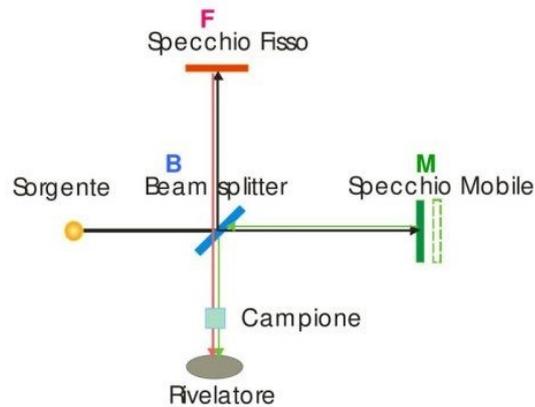
La frequenza della radiazione e l'energia ad essa associata sono collegate mediante la relazione:

$$E = h \cdot \nu \quad (5.1)$$

Dove  $E$  [J] è l'energia associata alla radiazione elettromagnetica,  $h$  è la costante di Plank ed è pari a  $6.626 \cdot 10^{-34}$  Js e  $\nu$  [Hz] è la frequenza della radiazione.

La risposta quantitativa, ovvero i valori assoluti di concentrazione di un certo legame chimico responsabile dell'assorbimento, viene calcolata tramite il rapporto tra l'intensità di assorbimento del picco d'interesse, ad una certa  $\lambda$ , ed un picco costante.

Lo spettrofotometro in trasformata di Fourier sfrutta un dispositivo meccanico chiamato *Interferometro di Michelson* (Figura 5.12).



**Figura 5.12:** Interferometro di Michelson

Quest'ultimo è formato da tre specchi: uno centrale semitrasparente (B, *splitter*), uno fisso (F) e uno in movimento (M) lungo il suo asse a velocità costante, che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione infrarossa generata dalla sorgente, infatti spostandosi introduce una differenza di cammino ottico che origina una interferenza costruttiva o distruttiva con il raggio riflesso dallo specchio fisso.

La radiazione uscente dalla sorgente IR viene divisa dallo specchio semitrasparente (*splitter*) in due raggi, che colpiscono uno lo specchio fisso e l'altro quello mobile e vengono riflessi in maniera sfasata; i due raggi vengono poi ricombinati e attraversano il campione, venendo in parte riflessi ed in parte trasmessi. La parte trasmessa raggiunge il rivelatore generando l'interferogramma, ovvero un grafico che rappresenta la trasmittanza del campione in funzione del tempo. La trasformata di Fourier, infine, trasforma questo *output* in uno spettro infrarosso in cui la trasmittanza è riportata in funzione del numero d'onda.

L'analisi FT-IR può essere condotta in due diversi modi, a seconda del dispositivo di campionamento scelto:

- In trasmissione: il raggio attraversa completamente lo spessore del campione; fornisce spettri con buona risoluzione in tutto l'intervallo di lunghezze d'onda; il campione, se solido, si prepara realizzando delle pastiglie da una miscela omogenea di materiale polverizzato e KBr anidro; nel caso in cui si abbia un campione liquido, invece, si versa una goccia tra due pastiglie portacampione di NaCl, trasparenti alla radiazione IR

- In riflettanza: il raggio colpisce solo la superficie, penetrando per uno spessore di 1-5 $\mu\text{m}$ ; offre maggiore confrontabilità tra gli spettri, utile nel caso di un'analisi quantitativa.

Le analisi sono state svolte con l'ausilio dello strumento Nicolet IS50 Thermoscientific (Figura 5.13), utilizzato in Riflettanza Totale Attenuata (ATR), tecnica che prevede di posizionare il campione sulla superficie di un materiale ad elevato indice di rifrazione, in modo che il raggio riflesso all'interfaccia sia attenuato dall'assorbimento del materiale prima di essere inviato al detector. Nello spettrofotometro in questione è stato montato l'accessorio *Smart iTR*, dotato di un cristallo di diamante, che permette una sola riflessione del raggio (*single-bounce*). Il *setup* è stato scelto in assorbanza, a 32 scansioni tra 4000 e 650  $\text{cm}^{-1}$ , con una risoluzione di 4  $\text{cm}^{-1}$  velocità di scansione 0,47  $\text{cm/s}$ .

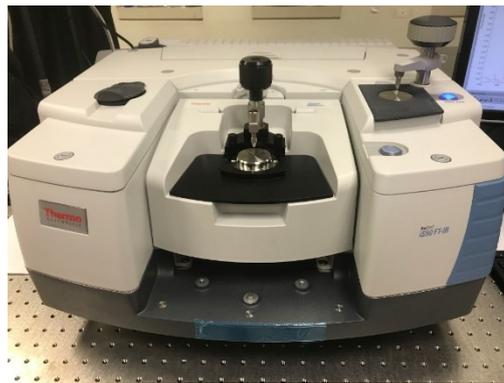


Figura 5.13: Spettrofotometro IR Nicolet IS50 Thermoscientific

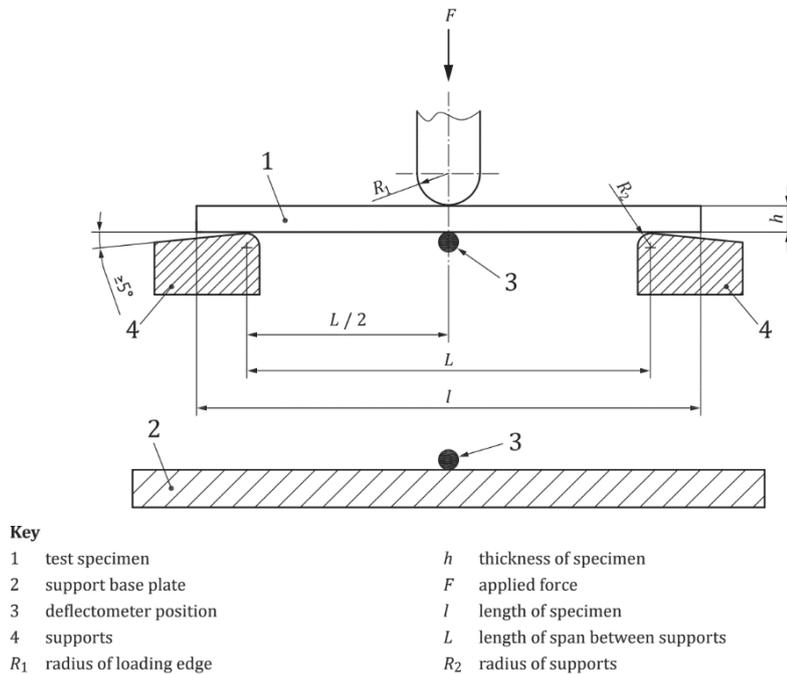
## 5.4 Caratterizzazione meccanica

La caratterizzazione meccanica racchiude lo studio delle proprietà meccaniche di un materiale sottoposto all'azione di forze statiche o dinamiche a diverse temperature, al fine di definire i suoi limiti di utilizzo. Le prove per la caratterizzazione meccanica sono eseguite seguendo normative internazionali, in modo da essere affidabili e ripetibili. A seconda della prova effettuata, si può ottenere una stima di diverse proprietà, come ad esempio della resistenza allo snervamento o alla rottura, all'abrasione, agli urti o alla fatica (quest'ultima nel caso di sollecitazioni periodiche). Il tipo di risposta ottenuta a seguito dell'applicazione di una forza, che può essere elastica (deformazione reversibile)

o plastica (deformazione permanente), fornisce una classificazione del materiale, ovvero una valutazione della qualità del prodotto e se questo risponda a determinati requisiti normati per la specifica applicazione, oppure a determinate esigenze di lavorazione e produzione. Ne consegue la possibilità di selezionare il materiale più adatto a livello meccanico per uno specifico impiego.

### ***5.4.1 Prova di flessione [29]***

Il metodo viene utilizzato per studiare il comportamento a flessione dei provini e quindi per determinare la resistenza, il modulo elastico e valori caratteristici della curva sforzo-deformazione ottenuta dalla prova a flessione. Nel test di carico a tre punti, condotto secondo i dettami della normativa EN ISO 178, il provino a sezione rettangolare è appoggiato su due supporti e viene deviato mediante un punzone di carico che agisce a metà tra i supporti e quindi sulla linea centrale del provino, generando una flessione. Il provino viene flesso ad una velocità costante a metà della campata fino a quando non si verifica la rottura o fino a raggiungere una deformazione definita. Durante questa procedura, vengono misurate la forza applicata  $F$  (mediante la cella di carico della macchina di prova) e la conseguente deflessione del campione (*Figura 5.14*).



**Figura 5.14:** Posizione del provino da testare e del deflettometro all'inizio del test

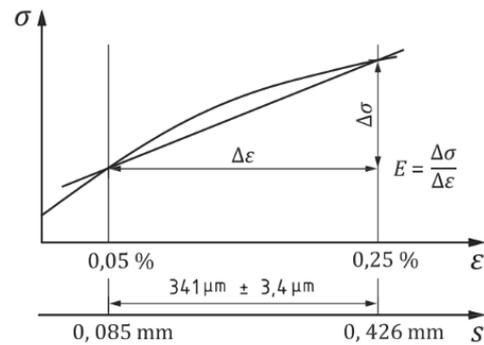
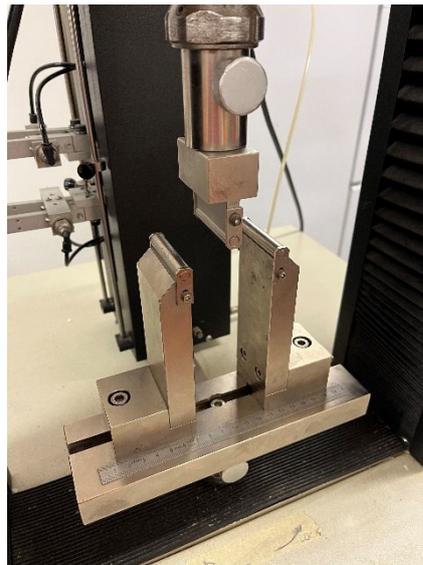
È possibile calcolare il modulo di elasticità a flessione ( $E_f$ ), espresso in MPa, come il rapporto tra la differenza di tensione,  $\sigma_{f2} - \sigma_{f1}$ , e la corrispondente differenza di deformazione  $\varepsilon_{f2} (= 0,0025) - \varepsilon_{f1} (= 0,0005)$ , nel tratto iniziale della curva sforzo-deformazione, definito 'tratto elastico'.

Alti moduli elastici indicano un materiale rigido.

Il lavoro di deformazione nel tratto elastico viene immagazzinato sottoforma di energia elastica che viene totalmente restituita quando la sollecitazione cessa, per cui il materiale torna esattamente alla sua configurazione originale.

La prova è normata dallo standard UNI EN ISO 178 ed è stato utilizzato il dinamometro Galdabini SUN 2500 (*Figura 5.16*) con cella di carico da 25 kN.

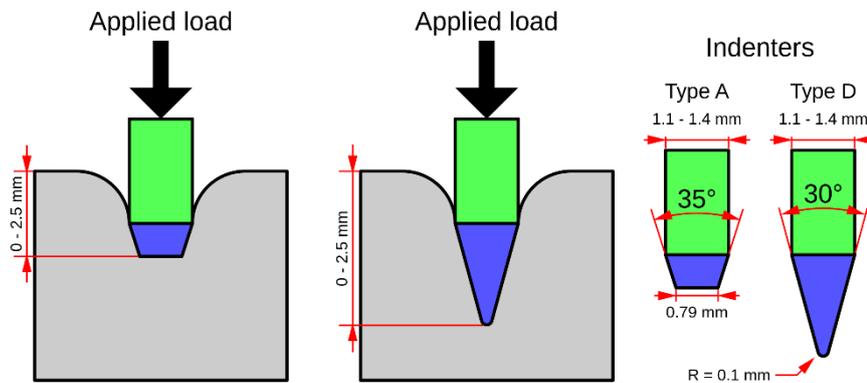
Le prove per questo progetto sono state condotte ad una velocità di 2mm/min fino ad una deformazione dello 0,85% per determinare il modulo elastico, calcolato graficamente come coefficiente angolare della retta secante nel tratto di deformazione elastica del provino in un intervallo compreso fra valori di deformazione di 0,05% e 0,25%, come previsto dalla norma di riferimento descritta (*Figura 5.15*).

**Key** $\sigma$  flexural stress $\varepsilon$  flexural strain $s$  corresponding deflection for a specimen thickness of 4 mm and a span between supports of 64 mm*Figura 5.15: Determinazione del modulo a flessione**Figura 5.16: Dinamometro Galdabini SUN 2500*

### 5.4.2 Prova di durezza Shore-D

Una misura indiretta del modulo può essere eseguita mediante misure di durezza *Shore*; in particolare la scala di durezza *Shore D* misura le gomme dure e le plastiche semirigide e dure. Questa tecnica fornisce una rapida e semplice indicazione della rigidità del materiale e per questo motivo è ampiamente utilizzata. I componenti più duri forniscono una maggiore resistenza alle abrasioni ma offrono minore flessibilità. In questo metodo

di prova, si calcola la profondità a cui un penetratore a molla del durometro entra nel materiale (*Figura 5.17*).



**Figura 5.17:** Diagramma di penetratore durometrico utilizzato per Shore A e D

Si esercita una pressione sul durometro nella direzione del campione di prova e dopo una sollecitazione localizzata di diversi secondi si solleva lo strumento. La lettura si fa direttamente su un quadrante graduato in gradi *Shore* presente sullo strumento. Questa procedura è ripetuta per almeno cinque volte in punti diversi del provino (distanziati tra loro di almeno 6mm). Il valore finale della durezza *Shore* è dato dalla media aritmetica dei cinque o più valori. Lo strumento utilizzato è un durometro portatile marca ATS (*Figura 5.18*), che segue normativa EN ISO 868.



*Figura 5.18: Durometro Shore D*

### ***5.4.3 Prova di resistenza all'impatto Izod [30]***

La resistenza agli urti dei materiali plastici viene misurata utilizzando i metodi Charpy e Izod, ma non è possibile una conversione diretta da un metodo all'altro dei valori ottenuti. Tali test valutano l'energia assorbita dalla superficie del provino [ $\text{kJ/m}^2$ ], intagliato o integro, soggetto ad un urto da parte di un pendolo, o mazza.

In questo studio si valuta la resistenza all'impatto secondo il metodo Izod, normato dalla UNI EN ISO 180. Si utilizza lo strumento CEAST 9010 della INSTRON (*Figura 5.19*) con pendolo da 1J, 2J o 5.5J, velocità di 3.460 m/s e angolo iniziale di  $150^\circ$ .



**Figura 5.19:** Pendolo Instron CEAST 9010

La mazza viene lasciata cadere da un'altezza fissata a cui è agganciato, impattando su un provino precedentemente intagliato secondo normativa, posizionato nel porta-campione (Figura 5.20).

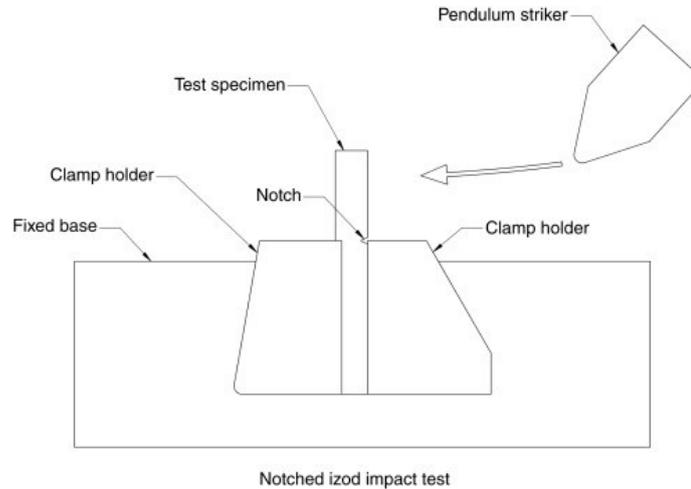
L'energia potenziale iniziale del pendolo è nota poiché è nota la sua altezza; dopo l'impatto, lo strumento restituisce il valore di energia assorbita dal provino,  $E_c$  [J], decurtato del contributo energetico perso per attrito con l'aria.

La resistenza all'impatto,  $R_{CN}$  [kJ/m<sup>2</sup>], si ricava dalla seguente relazione:

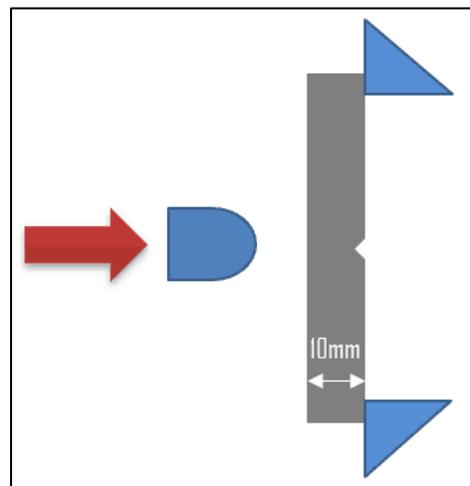
$$R_{CN} = \frac{E_c}{h b_N} 10^3 \quad (5.2)$$

dove  $h = 4$  mm è lo spessore del provino e  $b_N = 8 \pm 0.2$  mm la larghezza residua dopo l'intaglio.

La prova di resistenza all'impatto di tipo Charpy è del tutto analoga alla prova Izod, con la differenza del posizionamento del provino e dell'intaglio rispetto alla mazza (Figura 5.21)



**Figura 5.20:** Schema di svolgimento di una prova di resistenza all'impatto secondo metodo Izod



**Figura 5.21:** Schema di svolgimento di una prova di resistenza all'impatto secondo metodo Charpy

## 5.5 Caratterizzazione termica [31]

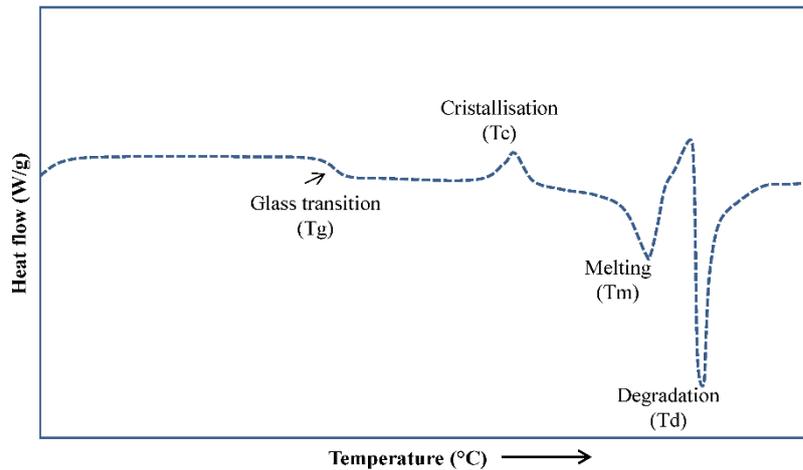
L'analisi termica di un materiale comprende una serie di prove nelle quali viene misurata una proprietà fisica di una sostanza in funzione della temperatura (o del tempo) mentre il campione è sottoposto a un trattamento termico controllato e programmato. In generale, un'analisi termica misura gli effetti dello scambio di energia tra il materiale e l'ambiente, che portano ad una variazione delle interazioni molecolari esistenti nel campione stesso. L'analisi DSC, consente di studiare qualsiasi fenomeno che comporti una variazione della capacità termica di un materiale, esaminando un ampio intervallo di temperature con

piccole quantità di campione. L'analisi TGA, principalmente impiegata nello studio della stabilità termica e termo-ossidativa e dei relativi meccanismi di degradazione, misura i cambiamenti di peso di un materiale in funzione della temperatura e/o del tempo in un ambiente ad atmosfera controllata. Per il presente studio è risultato necessario valutare le variazioni di alcune proprietà termiche causate dall'aggiunta degli additivi ad una matrice polimerica. Inoltre conoscere le temperature caratteristiche di un polimero è fondamentale per fissare le condizioni ottimali di lavorazione e di processo, ma anche per determinare l'intervallo di utilizzo del prodotto finale in riferimento alle sue possibili applicazioni.

### ***5.5.1 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)***

Tramite un'analisi DSC è possibile misurare i flussi di calore associati alle transizioni termiche che si verificano quando un campione viene riscaldato/raffreddato (se in condizioni dinamiche) o mantenuto a temperatura costante (se in condizioni isoterme) in modo controllato. Ciò permette di determinare a quale temperatura, o intervallo di temperature, si verificano eventuali transizioni e di misurare le energie ad esse associate. Per poter misurare un flusso di calore, poiché non si tratta di una grandezza assoluta, è necessario un campione di riferimento che venga sollecitato termicamente in modo analogo al campione da esaminare e che risponda in modo differente, così da ottenere un segnale differenziale. Le grandezze misurabili con questa procedura e interessanti per questo studio sono la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), la temperatura di fusione ( $T_m$ ) e la temperatura di cristallizzazione ( $T_c$ ); ad esse sono associate l'entalpia di fusione ( $\Delta H_m$ ) e di cristallizzazione ( $\Delta H_c$ ) e il grado di cristallinità ( $X_c$ ), nel caso di polimeri semicristallini (*Figura 5.22*).

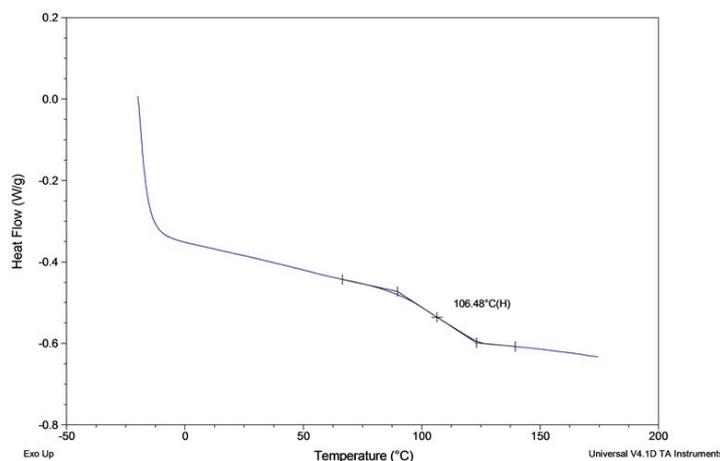
È importante notare che in condizioni dinamiche, i dati ottenuti di temperature ed entalpie, sono influenzati dalla cinetica dei processi, nel senso che più è elevata la velocità di scansione, più ci si discosta dalle condizioni di equilibrio termodinamico.



**Figura 5.22:** Parametri calcolabili con analisi DSC

La temperatura di transizione vetrosa, ( $T_g$ , *glass transition*) è la temperatura per cui la parte amorfa di un polimero passa dallo stato vetroso rigido e fragile (stato solido disordinato non cristallino), a quello liquido, altamente viscoso, o gommoso. Per tale passaggio di fase, poiché in realtà non avviene ad una temperatura precisa, ma piuttosto in un certo intervallo, si fa generalmente riferimento a valori medi. La transizione vetrosa è una transizione di II ordine (comporta una discontinuità nella derivata seconda dell'energia libera di Gibbs rispetto alla temperatura) e si manifesta con la variazione di alcune grandezze, quali il volume specifico, il modulo elastico e il calore specifico del materiale ( $\Delta C_p$ ), quest'ultimo rilevabile come un salto e un cambio di pendenza della curva DSC (*Figura 5.23*).

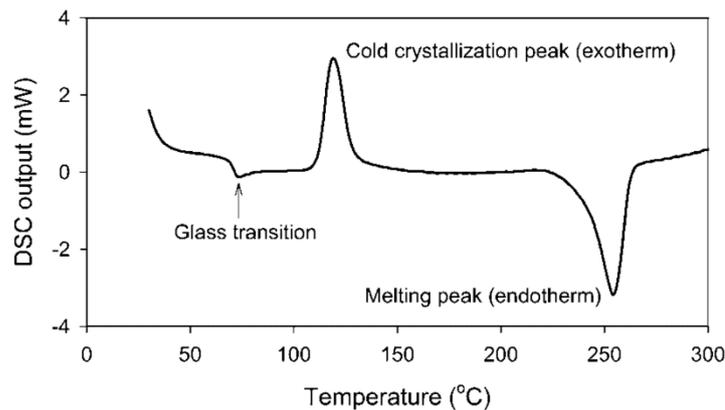
Graficamente quindi la misura della  $T_g$  dal termogramma generato, si esegue tracciando due linee che proseguono idealmente la linea di base, prima e dopo la transizione e la tangente al punto di massima pendenza della curva. I valori di  $T_g$  che si trovano in letteratura si riferiscono generalmente al punto in cui si raggiunge la metà dell'incremento di capacità termica: questa temperatura è la più riproducibile.



**Figura 5.23:** Tipico aspetto della curva DSC di un polimero in corrispondenza della transizione vetrosa

Il valore della  $T_g$  di un dato polimero dipende dalla sua natura molecolare e microstrutturale: poiché la transizione vetrosa comporta un aumento della libertà molecolare, quanto più la catena polimerica è flessibile tanto più basso sarà tale valore; viceversa, tutti i fattori che aumentano la rigidità della catena polimerica portano ad un suo aumento. Per questo la miscelazione con altri polimeri o additivi è in grado di influenzare questo parametro. Inoltre, fissato il polimero, i valori della  $T_g$  variano col gradiente di temperatura con il quale viene effettuato il riscaldamento (e il precedente raffreddamento) o più in generale con la storia termica subita dal materiale, oltre che con il grado di polimerizzazione e dalla distribuzione dei pesi molecolari. Per questo motivo, in genere si fa riferimento al valore ottenuto tramite un secondo riscaldamento, cioè dopo raffreddamento controllato dal fuso.

La temperatura di fusione di un polimero semicristallino ( $T_m$ , *melting temperature*) corrisponde al passaggio di stato della fase cristallina alla fase liquido-viscosa. Anche se in questo caso si tratta di una transizione del I ordine, avviene comunque in un certo intervallo di temperatura. Solitamente si prende come valore  $T_m$  il picco della curva endotermica di fusione (*Figura 5.24*). Oltre che dalla natura del materiale, tale valore è influenzato sia dalle condizioni in cui si sono formati i cristalli (dal fuso polimerico, da soluzione) sia dalla velocità di riscaldamento.



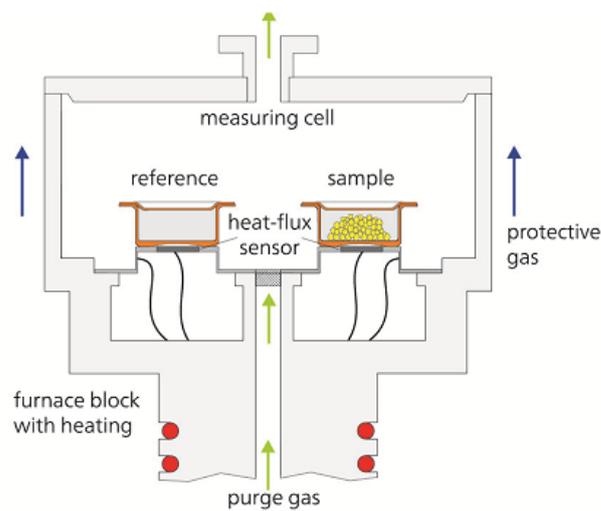
**Figura 5.24:** Tipiche curve DSC di un polimero in corrispondenza della fusione e della cristallizzazione

Un ragionamento analogo può essere fatto per la temperatura di cristallizzazione ( $T_c$ ), che si misura in corrispondenza del picco della curva esoterma, nel rispettivo intervallo di temperatura (Figura 5.24). Per la loro natura macromolecolare i polimeri hanno difficoltà a cristallizzare; questo comporta un sottoraffreddamento più marcato, con differenze di decine di gradi tra i valori di  $T_m$  e  $T_c$ . La temperatura di cristallizzazione dipende fortemente dalla velocità di raffreddamento: a velocità elevate le macromolecole hanno meno tempo di cristallizzare, quindi la  $T_c$  misurata sarà inferiore.

L'entalpia di un materiale è l'energia richiesta (da fornire o sottrarre) per il passaggio da una determinata temperatura a un'altra. In particolare, l'entalpia di fusione ( $\Delta H_m$ ) è il calore necessario per portare una mole di sostanza dallo stato cristallino allo stato liquido-viscoso, mentre l'entalpia di cristallizzazione ( $\Delta H_c$ ) è il calore sviluppato nel passaggio opposto. Quindi calcolando l'area del picco di fusione, o di cristallizzazione, si può misurare il calore latente associato alla rispettiva transizione. Nel caso di un polimero, a seconda che esso si trovi in uno stato totalmente amorfo o in uno stato semicristallino con elevate quantità di fase ordinata, otterremo valori di entalpia di fusione significativamente differenti. Nota la velocità di scansione e la massa del campione in esame, misurando l'entalpia di fusione è possibile anche calcolare il grado di cristallinità di una sostanza. È importante notare che il grado di cristallinità dei polimeri non può mai raggiungere il 100%, i valori massimi ottenibili sono del 70-80%; pertanto, anche quando si parla di polimeri cristallini, in realtà si tratta sempre di materiali semicristallini.

Il calorimetro DSC a flusso di calore (*Figura 5.25*) utilizzato per questo studio, è costituito da una fornace al cui interno è posto un piatto in lega metallica che fornisce o sottrae calore al campione in esame, posizionato all'interno di un crogiolo generalmente in alluminio, e a quello di riferimento, costituito da un crogiolo vuoto. Uno o più sensori di temperatura rilevano la temperatura dei singoli crogioli, misurando quindi la differenza di temperatura tra i due, poi convertita in energia equivalente.

Lo strumento impiegato è il modello Q200 di TA Instruments rappresentato in *Figura 5.26*.



**Figura 5.25:** Schema di funzionamento strumento DSC a flusso di calore



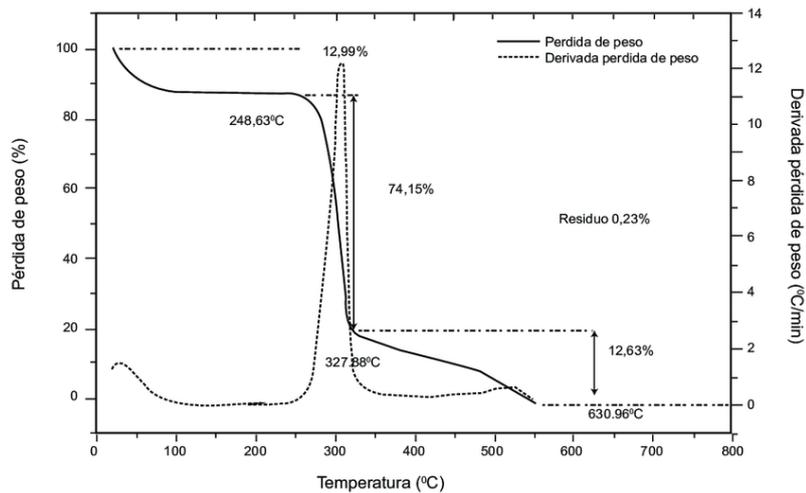
**Figura 5.26:** Strumento DSC Q200 con sistema di raffreddamento

### **5.5.2 Analisi termogravimetrica (TGA)**

L'analisi termogravimetrica consente di rilevare la variazione nel tempo della massa di un campione sottoposto a una variazione di temperatura. Lo strumento di analisi include una fornace che permette il controllo della temperatura e dell'atmosfera in cui il campione viene riscaldato progressivamente dalla temperatura ambiente anche oltre 1000 °C, con rampe di salita in temperatura programmabili e in flusso di gas controllato. Il campione è inserito in un crogiolo ceramico e posizionato su una bilancia di estrema precisione, molto sensibile alle variazioni di peso causate dallo sviluppo o dall'assorbimento di gas, posta all'interno della fornace. In essa si ha un sistema di flussaggio di gas di spurgo, programmabile sia dal punto di vista del flusso che del tipo di gas, allo scopo di avere un'atmosfera inerte o reattiva, che permette di ottenere informazioni sulla stabilità e sulla reattività dei materiali in diverse condizioni, e la diffusione del calore in ogni punto. Lavorare in flusso di gas e non in atmosfera statica, ha il vantaggio di ridurre il deposito per condensazione dei prodotti di decomposizione sulle parti più fredde della termobilancia, nonché di rimuovere eventuali gas corrosivi e di ridurre la possibilità di eventuali reazioni secondarie. La termobilancia consiste in una bilancia a due bracci: uno dei due tiene un portacampioni vuoto che funge da riferimento.

Eventuali modificazioni chimiche o strutturali che non comportano variazioni di massa, come ad esempio modificazioni di fase senza passaggio allo stato gassoso, non sono evidenziabili dall'analisi TGA, così come non sono ottenibili informazioni dirette sui prodotti di degradazione e quindi sui meccanismi di quest'ultima.

Le prove termogravimetriche in modalità dinamica sono in genere effettuate variando la temperatura con velocità tra 10 e 20 °C/min in atmosfera di gas a flusso controllato. Si ottiene un termogramma, o curva TG, che riporta in ascissa la temperatura (o il tempo) e in ordinata la variazione di massa, come valore assoluto o percentuale, e dal quale è possibile determinare la temperatura di degradazione del polimero. Tale grafico viene spesso definito curva di decomposizione termica (*Figura 5.27*).



**Figura 5.27:** Curva caratteristica di un test TGA

Talvolta possono essere anche calcolate altre temperature, come ad esempio la temperatura in cui si ha la degradazione di una certa percentuale di materiale o la temperatura di massima velocità di degradazione ( $T_{vmax}$ ) determinata dal punto di flesso della curva TG.

Per le analisi TGA, in questo progetto è stato utilizzato lo strumento Q600 della TA Instrument (*Figura 5.28*).



**Figura 5.28:** Strumento TGA Q600

# Capitolo 6

## Individuazione dei *blend* ottimali

Nelle attività di ricerca iniziali, è stata realizzata una prima selezione di materiali idonei al processo di stampa 3D, in relazione ai materiali tradizionalmente utilizzati nello *sport system* per la realizzazione di gambetti per scarponi da sci prodotti con stampaggio ad iniezione [17], [32]. A tale scopo, è stata effettuata una ricerca bibliografica e una selezione con il programma CES, con le quali sono stati individuati i materiali già menzionati nei precedenti capitoli (PP, PA12 e TPU). In questo capitolo sono raccolti i risultati delle ricerche e delle analisi sperimentali della prima fase. Questa fase ha l'obiettivo di testare alcuni *blend*, realizzati a partire dai tre materiali, ai quali sono stati aggiunti diversi additivi in diverse percentuali. Per verificare la giusta composizione sono stati realizzati test termici e meccanici su provini realizzati con stampaggio ad iniezione.

### 6.1 Selezione preliminare con software CES

CES Selector™ di Granta EduPack è un software che permette di fare una rapida scelta dei materiali più adatti ad una specifica applicazione, impostando molteplici parametri di interesse. I parametri che possono essere selezionati coprono una vasta gamma di proprietà, come densità, flessibilità, rigidità, processi di manifattura, ma anche temperature di servizio, resistenza a corrosione e ad agenti chimici, ecc. Si tratta quindi di uno strumento molto conveniente nel campo dello sviluppo del prodotto, utile ad ottimizzare le performance dei manufatti, ridurre i costi e minimizzare i rischi.

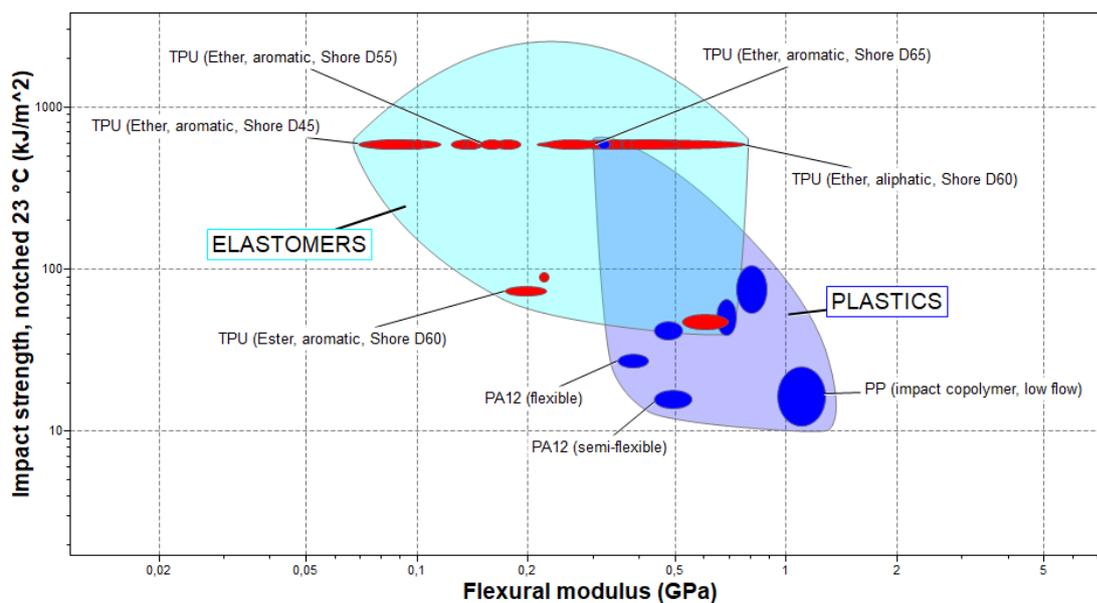
Per questo studio si è fatto uso del database *Level 3 Polymer*. I materiali sono graficati secondo modulo a flessione in ascissa e resistenza all'impatto a 23°C (con campione intagliato) in ordinata (*Figura 6.1*). Tra i criteri di selezione sono stati imposti:

- Classe: polimeri termoplastici amorfici e cristallini, elastomeri (termoplastici, TPE);

- Filler/reinforcement: nessuno;
- Modulo a flessione: 0.1 – 1 GPa;
- Durezza *Shore D*: 45-70;
- Resistenza all'impatto (-30°C, con e senza intaglio) > 7 kJ/m<sup>2</sup>.

Il software ha individuato le seguenti famiglie di materiali polimerici:

- Poliammidi, tra cui PA6.12, PA11 e PA12;
- Elastomeri termoplastici (TPE), tra cui SBS, TPU, TPV, PEBA (ammide a blocchi di polietere), TPC, TPO;
- Polipropilene (PP);
- Polietilene a media densità (PE-MD).



**Figura 6.1:** Grafico CES della selezione. In evidenza le classi di materiali e alcuni polimeri

## 6.2 Analisi per la valutazione dei *blend*

Una volta conclusa la selezione preliminare, sono stati individuati diversi additivi adatti alla realizzazione dei *blend*, allo scopo di incrementare le proprietà dei materiali puri. Come accennato nel paragrafo dedicato, gli additivi testati sono principalmente modificatori di impatto, noti per compatibilità chimica con la matrice.

La realizzazione dei *blend* è stata effettuata grazie al processo di estrusione (Tabella 6.2), a partire dai materiali sotto forma di pellet o polvere. Prima di procedere all'estrusione, per PA12 e TPU è risultata necessaria una fase di essiccazione, allo scopo di rimuovere l'umidità in eccesso e scendere sotto lo standard richiesto di umidità relativa ( $RH < 1000ppm$ ). Le condizioni di essiccazione sono state poi verificate tramite esame con *Acquatrac*.

Nella selezione delle tipologie di additivo sono stati selezionati additivi in grado di migliorare la resistenza all'urto in quanto questa è la proprietà che risulta essere maggiormente influenzata dalla modalità di produzione con stampa 3D (la struttura *layer-by-layer* provoca la presenza di vuoti e una ridotta superficie di contatto tra i vari strati). In tal senso, anche se è noto che incrementando la percentuale di tali additivi si arrivi a migliorare significativamente le prestazioni all'urto, percentuali troppo elevate possono alterare la rigidità flessionale della matrice e la sua durezza superficiale (altre due proprietà che si devono valutare nel contesto degli scarponi da sci) a causa della natura tipicamente elastomerica di tali materiali. Ogni additivo è stato aggiunto alla matrice in diverse percentuali, al fine di stabilire la quantità più efficace con l'obiettivo di limitare il contenuto in relazione alla necessità di bilanciare le proprietà richieste.

Nella Tabella 6.1 di seguito sono citati i vari additivi testati.

**Tabella 6.1:** Materiali, additivi e percentuali testati

<b>MATERIALE</b>	<b>ADDITIVO</b>
<b>PP/SEBS Marfran 330</b>	3%, 5%, 7% <i>Europrene SOL TH 3300</i>
	3%, 5% <i>Megol IA60PUG</i>
	3%, 5% <i>Megol SH70A</i>
	3%, 5% <i>Engage 8401</i>
<b>TPU Laripur 5850</b>	3%, 5% <i>TPE Kraiburg</i>
	3%, 5% <i>Elvaloy 12024</i>
	3%, 5% <i>Elvaloy 742</i>
<b>PA12 Grilamid L20AH</b>	3%, 5% <i>Paraloid EXL 2650 J</i>
	3%, 5%, 7% <i>Paraloid EXL2650J</i>
	3%, 5% <i>Lotader AX8900</i>
	3%, 5% <i>Fusabond AEB560D</i>

**Tabella 6.2:** Dati del processo di estrusione

<b>PP/SEBS MARFRAN 330</b>	<b>TPU LARIPUR 5850</b>	<b>PA12 GRILAMID L20AH</b>
<i>No essiccazione</i>	<i>Essiccazione 70°C x 3h</i>	<i>Essiccazione 70°C x 5h</i>
<i>T zone=160-180-195-195- 205°C</i>	<i>T zone=180-200-210-210- 215°C</i>	<i>T zone=150-180-200-210- 220°C</i>
<i>p=15 bar</i>	<i>p=14 bar</i>	<i>p=107 bar</i>
<i>Dosaggio=80%</i>	<i>Dosaggio=80%</i>	<i>Dosaggio=80%</i>
<i>v vite=100rpm</i>	<i>v vite=100rpm</i>	<i>v vite=100rpm</i>

Per ogni miscela sono state realizzate analisi DSC e TGA e prodotti dei provini standardizzati mediante stampa ad iniezione (Tabella 6.3), allo scopo di effettuare delle prove meccaniche. Nello specifico sono state eseguite prove di flessione e di resistenza all'impatto (con metodi Izod e Charpy) a 23 e -20°C.

**Tabella 6.3:** Dati del processo di stampaggio ad iniezione

<b>PP/SEBS MARFRAN 330</b>	<b>TPU LARIPUR 5850</b>	<b>PA12 GRILAMID L20AH</b>
<i>T stampo=45-55°C</i>	<i>T stampo=50-55°C</i>	<i>T stampo=60°C</i>
<i>T ugello=210°C</i>	<i>T ugello=220°C</i>	<i>T ugello=230°C</i>
<i>T zone=200-200-195°C</i>	<i>T zone=220-210-210°C</i>	<i>T zone=230-225-225°C</i>
<i>Corsa di dosaggio=58mm</i>	<i>Corsa di dosaggio=50,5mm</i>	<i>Corsa di dosaggio=49 mm</i>
<i>Quota di commutazione=18mm</i>	<i>Quota di commutazione=18mm</i>	<i>Quota di commutazione=11 mm</i>
<i>p zone=45bar</i>	<i>p zone=150-100</i>	<i>p zone=120-100 bar</i>
<i>Passo velocità=15%-10%</i>	<i>Passo velocità=43%</i>	<i>Passo velocità=70%</i>
<i>p post-iniezione=37 bar x15s</i>	<i>p post-iniezione=56 bar x 18s</i>	<i>p post-iniezione=70 bar x 10s</i>

## 6.2.1 Analisi termiche [33]

Al fine di valutare l'effetto degli additivi sul comportamento termico dei materiali, sono state effettuate prove DSC e TGA sui *blend* realizzati. In generale si può notare dai risultati ottenuti che gli additivi hanno apportato alcune modifiche alle caratteristiche dei materiali puri.

### 6.2.1.1 Analisi DSC

Per tutti i campioni è stata fissata una procedura di tipo *Heat-Cool-Heat*, ovvero si è effettuato un primo riscaldamento per eliminare la storia pregressa del materiale, quindi un raffreddamento e un nuovo riscaldamento. A seconda poi delle temperature caratteristiche dei materiali, le rampe di riscaldamento e raffreddamento sono state impostate di conseguenza (Tabella 6.4).

Tabella 6.4: Procedure di analisi DSC

<b>PP/SEBS MARFRAN 330</b>	<b>TPU LARIPUR 5850</b>	<b>PA12 GRILAMID L20AH</b>
<i>Start T=-80°C</i>	<i>Start T=-80°C</i>	<i>Start T=0°C</i>
<i>Heating/Cooling Rate=10°C/min</i>	<i>Heating/Cooling Rate=10°C/min</i>	<i>Heating/Cooling Rate=10°C/min</i>
<i>T max=250°C</i>	<i>T max=240°C</i>	<i>T max=210°C</i>
<i>T min=-80°C</i>	<i>T min=-80°C</i>	<i>T min=0°C</i>

Di seguito sono riportati i risultati delle analisi DSC.

Tabella 6.5: Risultati analisi DSC PP/SEBS Marfran 330

<b>MATERIALE</b>	<b>ADDITIVO</b>	<b>T<sub>m</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>c</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>g</sub> [°C]</b>
<b>PP/SEBS Marfran 330</b>	<i>Puro</i>	<i>148,9</i>	<i>114,8</i>	<i>-24,7</i>
	<i>3% Europrene SOL TH 3300</i>	<i>144,6</i>	<i>109,9</i>	<i>-20,1</i>
	<i>5% Europrene SOL TH 3300</i>	<i>143,2</i>	<i>109,8</i>	<i>-16,1</i>
	<i>7% Europrene SOL TH 3300</i>	<i>163,7</i>	<i>111,5</i>	<i>-18,9</i>
	<i>3% Megol IA60PUG</i>	<i>158,3</i>	<i>104,7</i>	<i>-20,3</i>
	<i>5% Megol IA60PUG</i>	<i>158,0</i>	<i>103,4</i>	<i>-17,1</i>

3% Megol SH70A	158,5	105,3	-16,4
5% Megol SH70A	158,2	102,9	-17,5
3% Engage 8401	158,9	104,4	-21,5
5% Engage 8401	158,6	104,9	-22,2
3% TPE Kraiburg	158,3	104,4	-23,7
5% TPE Kraiburg	157,6	104,5	-20,2

La cristallinità è determinata confrontando il calore di fusione misurato con l'entalpia teorica di fusione del PP cristallino al 100% (270 J/g) [34].

**Tabella 6.6:** Risultati cristallinità analisi DSC PP/SEBS Marfran 330

MATERIALE	ADDITIVO	Xc [%]
<b>PP/SEBS Marfran 330</b>	<i>Puro</i>	22,6
	3% Europrene SOL TH 3300	19,5
	5% Europrene SOL TH 3300	17,1
	7% Europrene SOL TH 3300	24,6
	3% Megol IA60PUG	12,3
	5% Megol IA60PUG	12,1
	3% Megol SH70A	12,2
	5% Megol SH70A	11,1
	3% Engage 8401	12,7
	5% Engage 8401	12,6
	3% TPE Kraiburg	16,3
	5% TPE Kraiburg	14,5

**Tabella 6.7:** Risultati analisi DSC TPU Laripur 5850

MATERIALE	ADDITIVO	Tm [°C]	Tc [°C]	Tg [°C]
<b>TPU Laripur 5850</b>	<i>Puro</i>	215,1	158,0	-31,0
	3% Elvaloy 12024	214,2	154,9	-39,3
	5% Elvaloy 12024	218,2	170,0	-39,2
	3% Elvaloy 742	214,7	161,4	-41,9
	5% Elvaloy 742	214,9	156,9	-37,7

3% Paraloid EXL 2650 J	220,0	170,3	-38,1
5% Paraloid EXL 2650 J	219,9	169,85	-35,1

La cristallinità è determinata confrontando il calore di fusione misurato con l'entalpia teorica di fusione del TPU cristallino al 100% (157,4 J/g) [35].

**Tabella 6.8:** Risultati cristallinità analisi DSC TPU Laripur 5850

MATERIALE	ADDITIVO	Xc [%]
<b>TPU Laripur 5850</b>	<i>Puro</i>	10,54
	3% Elvaloy 12024	6,40
	5% Elvaloy 12024	6,77
	3% Elvaloy 742	6,51
	5% Elvaloy 742	6,81
	3% Paraloid EXL 2650 J	6,83
	5% Paraloid EXL 2650 J	6,44

**Tabella 6.9:** Risultati analisi DSC PA12 Grilamid L20AH

MATERIALE	ADDITIVO	Tm [°C]	Tc [°C]	Tg [°C]
<b>PA12 Grilamid L20AH</b>	<i>Puro</i>	175,4	147,5	49,7
	3% Paraloid EXL2650J	175,2	151,1	48,0
	5% Paraloid EXL2650J	176,1	149,9	48,6
	7% Paraloid EXL2650J	175,1	151,9	42,5
	3% Lotader AX8900	175,9	152,3	32,5
	5% Lotader AX8900	175,6	150,4	45,6
	3% Fusabond AEB560D	174,7	150,5	35,2
	5% Fusabond AEB560D	174,5	150,9	37,8

La cristallinità è determinata confrontando il calore di fusione misurato con l'entalpia teorica di fusione del PA12 cristallino al 100% (245 J/g) [34].

**Tabella 6.10:** Risultati cristallinità analisi DSC PA12 Grilamid L20AH

MATERIALE	ADDITIVO	Xc [%]
<b>PA12 Grilamid L20AH</b>	<i>Puro</i>	15,7
	3% Paraloid EXL2650J	17,2
	5% Paraloid EXL2650J	15,7

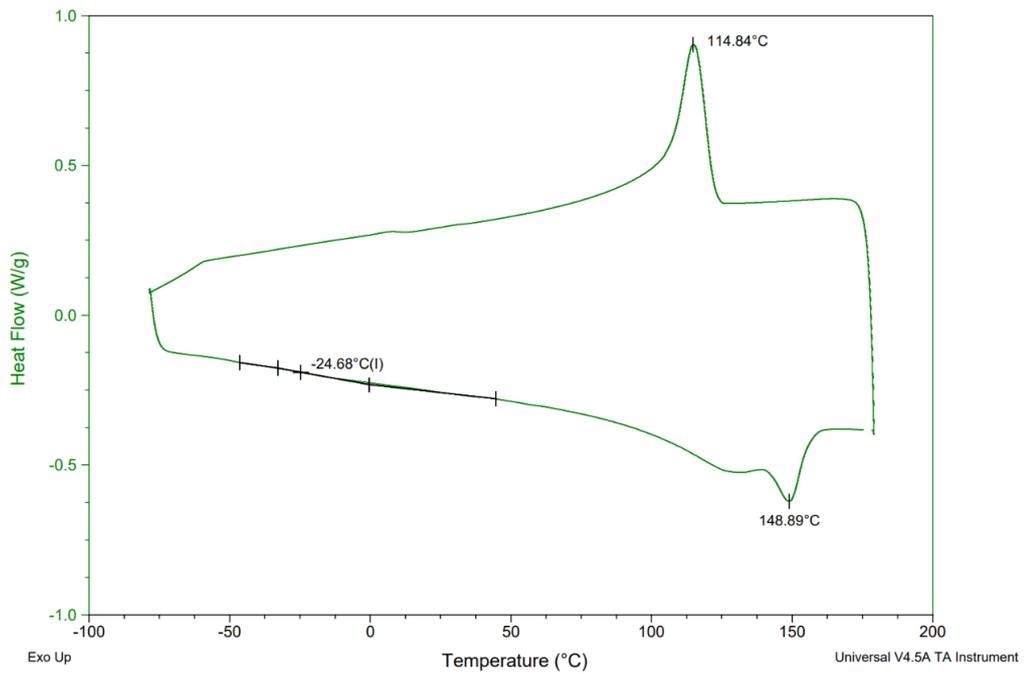
---

<i>7% Paraloid EXL2650J</i>	<i>13,0</i>
<i>3% Lotader AX8900</i>	<i>15,0</i>
<i>5% Lotader AX8900</i>	<i>15,2</i>
<i>3% Fusabond AEB560D</i>	<i>14,5</i>
<i>5% Fusabond AEB560D</i>	<i>14,4</i>

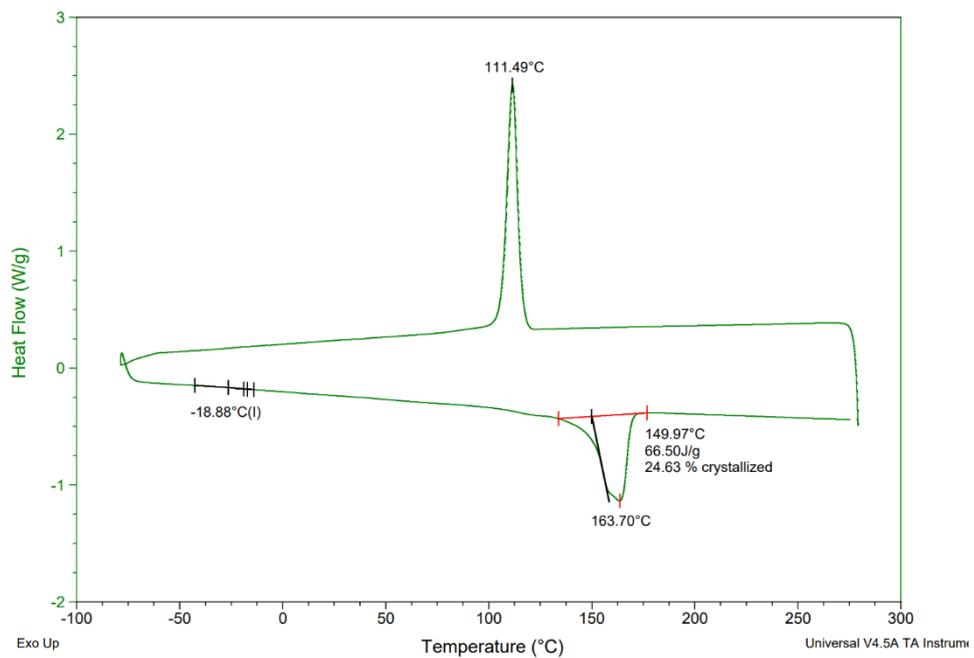
---

Il cambiamento/spostamento osservato nella temperatura di fusione e cristallizzazione delle miscele può essere considerato come un'indicazione tipica del comportamento parzialmente miscibile delle sostanze e di un riarrangiamento strutturale. In generale la quantità di energia richiesta per fondere una molecola cristallina è maggiore di quella necessaria per fondere una molecola amorfa, poiché la struttura nel materiale cristallino è più organizzata e ha più legami. Quindi, il calore di fusione è direttamente proporzionale alla cristallinità. Si osserva inoltre che la  $T_g$  è generalmente più bassa nei *blend*, poiché i modificatori di impatto hanno come richiesto bassa  $T_g$ ; i materiali risultano duttilizzati poiché si ha un effetto di flessibilizzazione. Inoltre l'introduzione degli additivi comporta in generale una riduzione del grado di cristallinità, sebbene in maniera differenziata tra le varie tipologie.

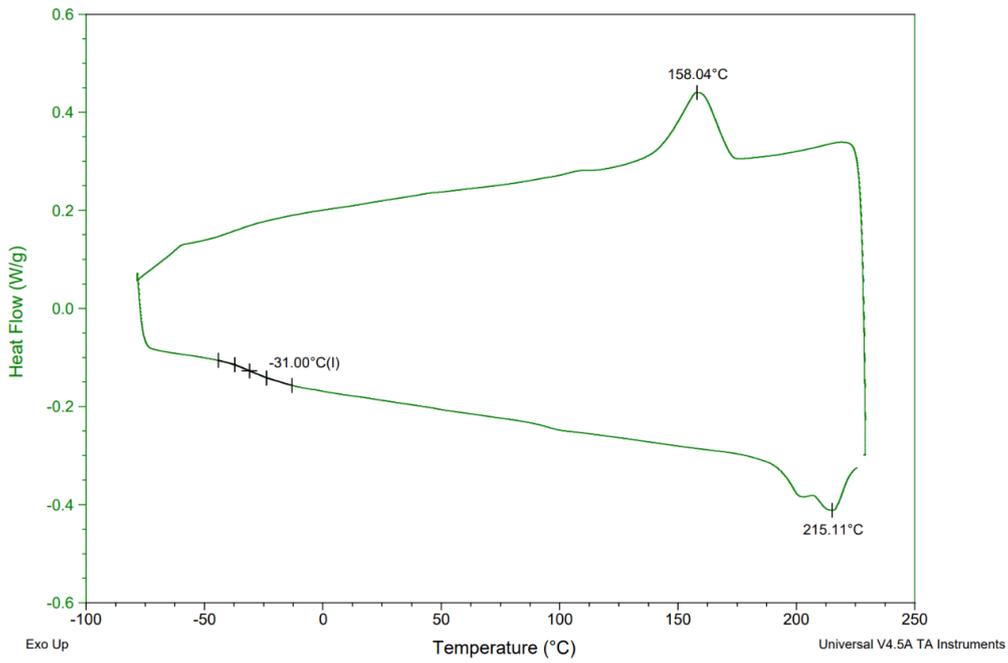
A titolo di esempio sono riportati di seguito alcuni grafici ottenuti dalle analisi DSC per i tre materiali puri (*Figure 6.2, 6.4, 6.6, 6.7*) e di alcuni *blend* (*Figure 6.3, 6.5, 6.7*).



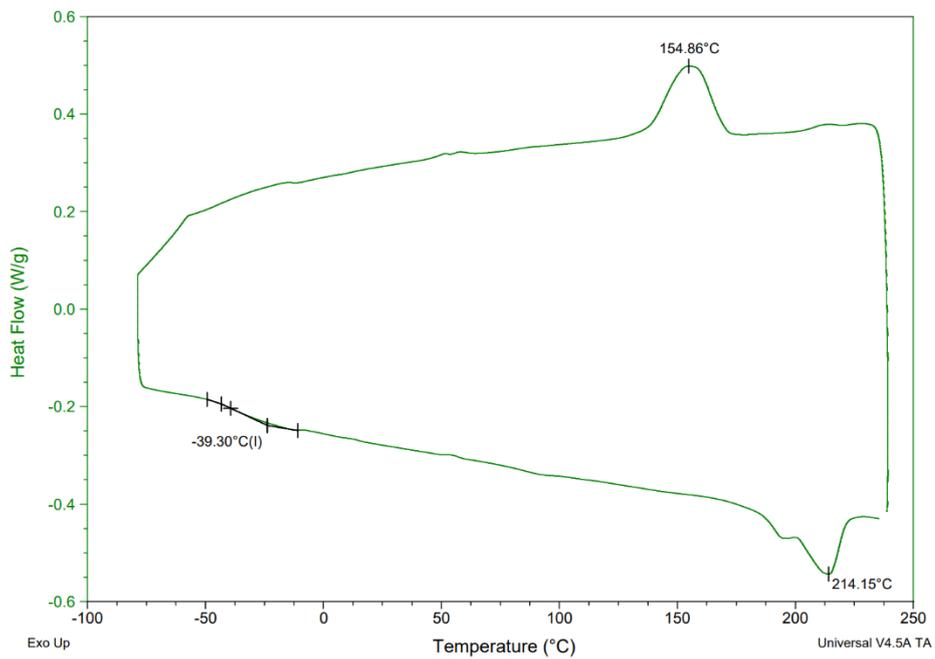
**Figura 6.2:** Termogramma DSC PP/SEBS Marfran 330 con valori caratteristici



**Figura 6.3:** Termogramma DSC PP/SEBS Marfran 330 additivato con 7% Europrene SOLTH3300



**Figura 6.4:** Curva DSC TPU Laripur 5850 con valori caratteristici



**Figura 6.5:** Curva DSC TPU Laripur 5850 additivato con il 3% di Elvaloy 12024

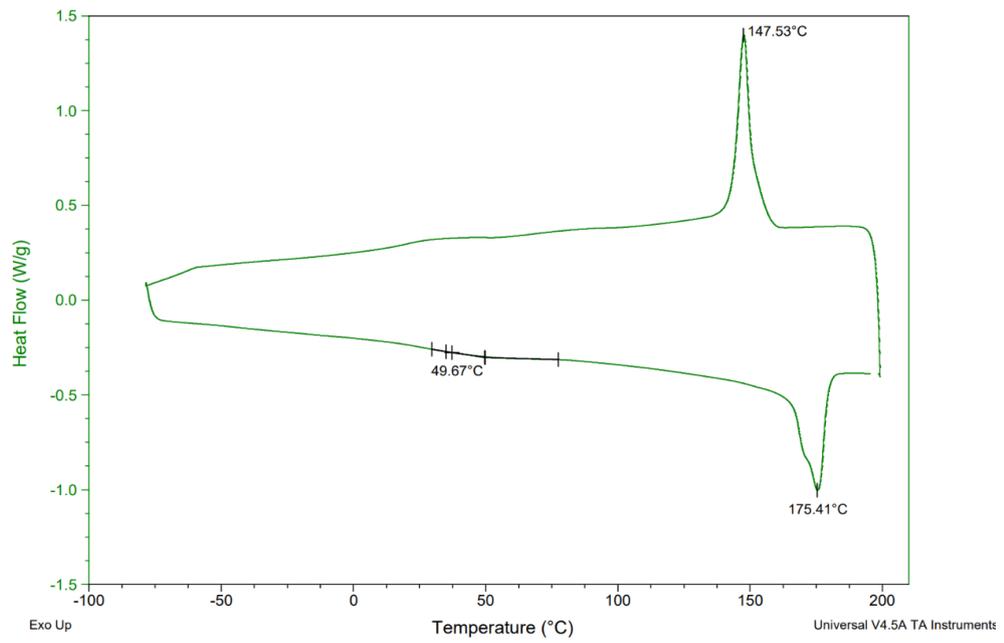


Figura 6.7: Curva DSC PA12 Grilamid L20AH con valori caratteristici

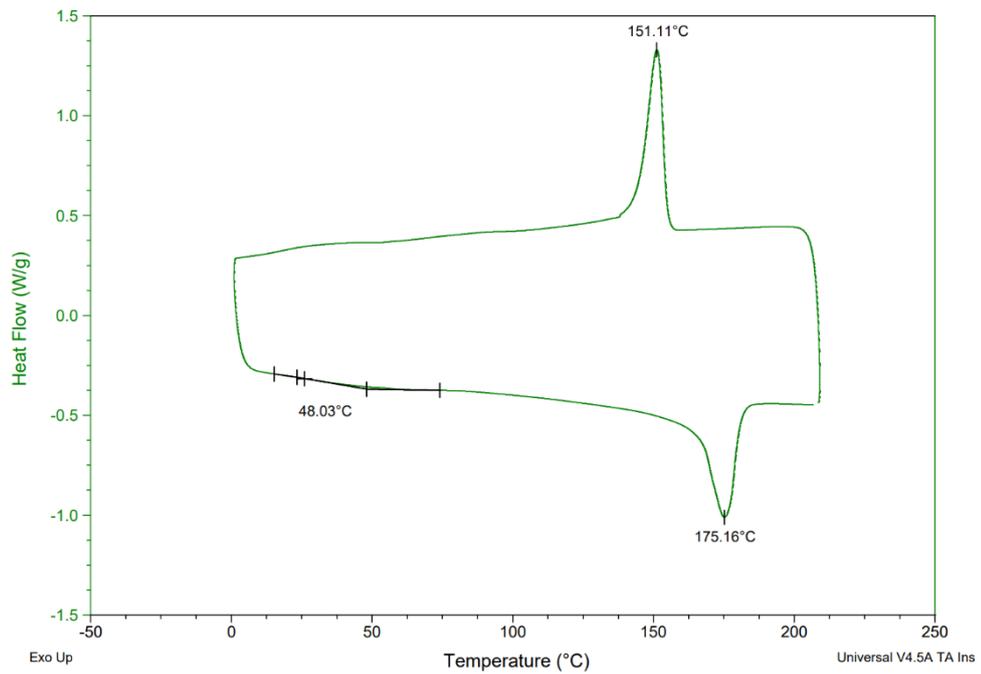
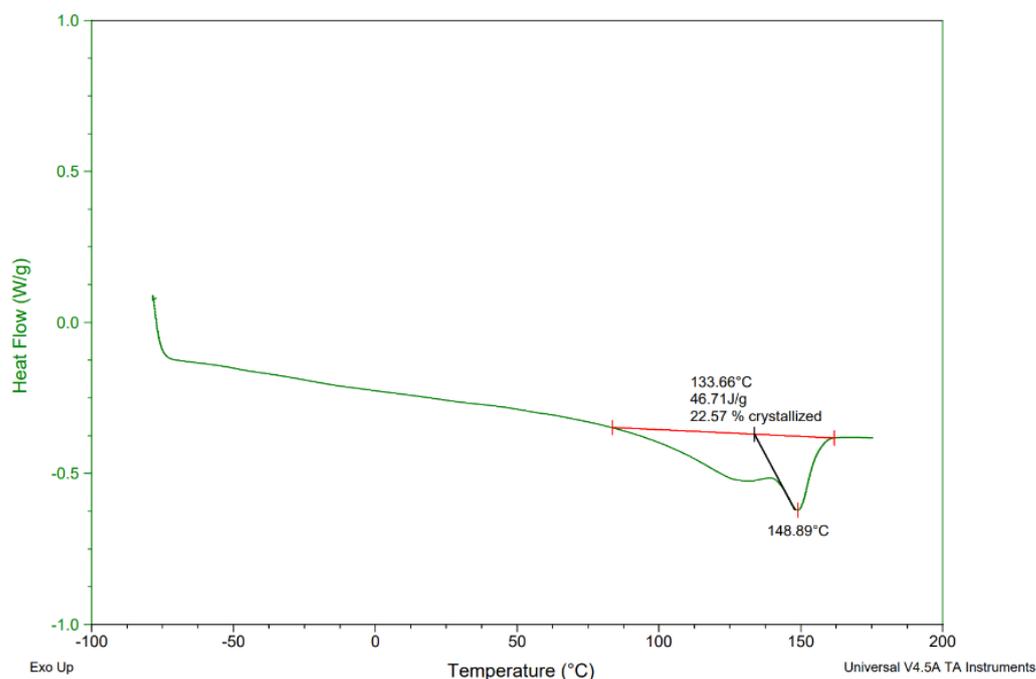


Figura 6.6: Curva DSC PA12 additivato con il 3% di Paraloid EXL 2650J



**Figura 6.8:** Termogramma DSC PP/SEBS Marfran 330 con particolare sul picco di cristallinità

### 6.2.1.2 Analisi TGA

Per l'analisi termogravimetrica la procedura eseguita è stata per tutti i materiali la stessa: una rampa di riscaldamento da temperatura ambiente fino a 820°C ad una velocità di 20°C/min. Come riferimento è stato preso il valore della temperatura per cui si ha una perdita del 2% in peso. Nella tabella che segue sono riportati i risultati di tali analisi.

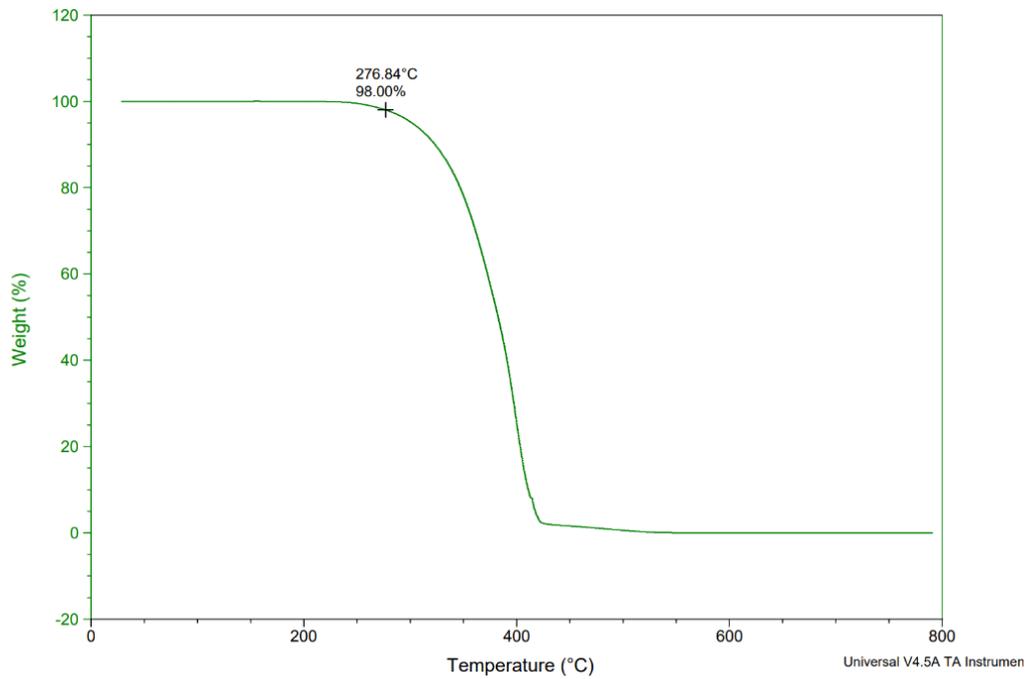
**Tabella 6.11:** Risultati analisi TGA

MATERIALE	ADDITIVO	T <sub>deg 0,02</sub> [°C]
<i>PP/SEBS Marfran 330</i>	<i>Puro</i>	<i>276,8</i>
	<i>3% Europrene SOL TH 3300</i>	<i>275,4</i>
	<i>5% Europrene SOL TH 3300</i>	<i>277,2</i>
	<i>7% Europrene SOL TH 3300</i>	<i>290,8</i>
	<i>3% Megol IA60PUG</i>	<i>276,6</i>
	<i>5% Megol IA60PUG</i>	<i>286,7</i>
	<i>3% Megol SH70A</i>	<i>279,2</i>

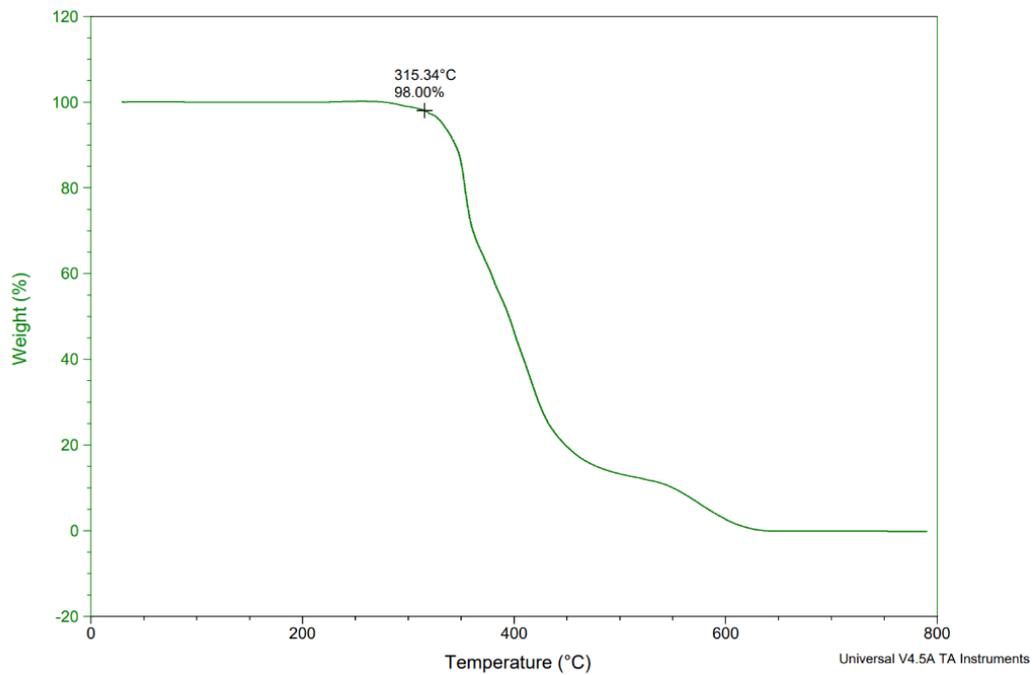
	5% Megol SH70A	275,9
	3% Engage 8401	295,3
	5% Engage 8401	285,0
	3% TPE Kraiburg	287,5
	5% TPE Kraiburg	274,6
<b>TPU Laripur 5850</b>	<i>Puro</i>	315,3
	3% Elvaloy 12024	324,7
	5% Elvaloy 12024	309,7
	3% Elvaloy 742	312,2
	5% Elvaloy 742	311,4
	3% Paraloid EXL 2650 J	314,6
	5% Paraloid EXL 2650 J	314,2
<b>PA12 Grilamid L20AH</b>	<i>Puro</i>	365,3
	3% Paraloid EXL2650J	358,4
	5% Paraloid EXL2650J	369,9
	7% Paraloid EXL2650J	364,4
	3% Lotader AX8900	373,1
	5% Lotader AX8900	358,8
	3% Fusabond AEB560D	367,9
	5% Fusabond AEB560D	364,5

L'analisi della stabilità termica dei diversi materiali è di rilevante importanza nell'identificazione delle migliori condizioni di estrusione e stampaggio dei *blend* polimerici, soprattutto se caratterizzati da componenti che possiedono temperature di fusione molto diverse tra di loro. L'analisi termogravimetrica permette di ricavare queste informazioni misurando la perdita in peso di un materiale in funzione della temperatura, operando in atmosfera inerte o ossidativa. In questo caso una variazione nei valori della temperatura corrispondente ad una perdita del 2% in peso, può essere caratteristico di diversi livelli di miscibilità della matrice e dell'additivo.

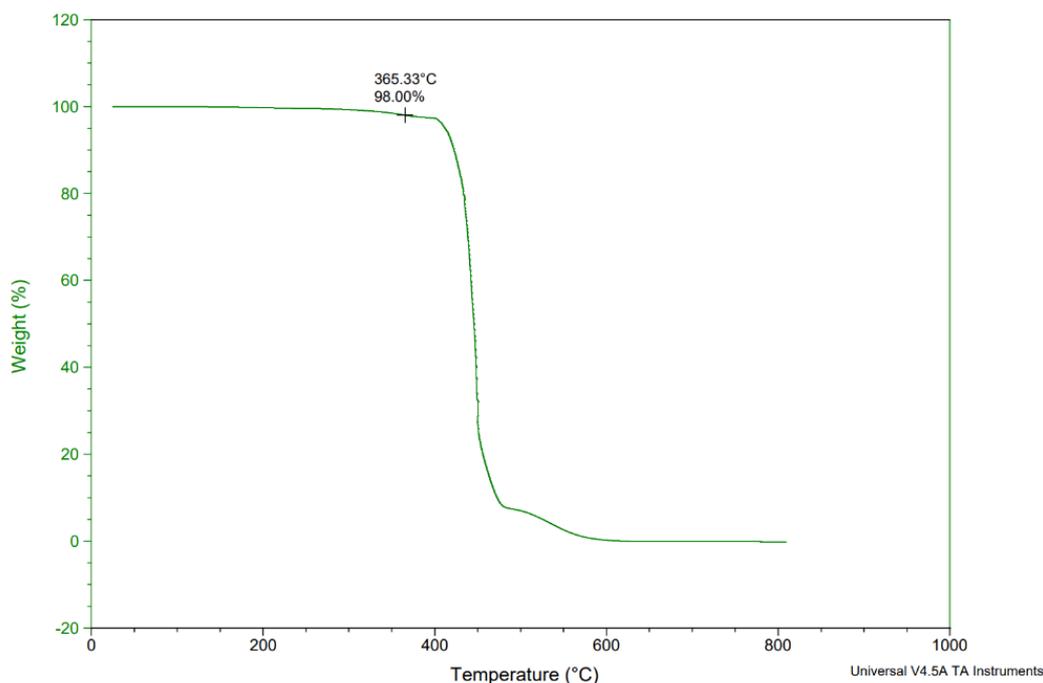
Anche per le analisi TGA sono riportati i grafici ottenuti per i tre materiali puri.



**Figura 6.9:** Termogramma TGA PP/SEBS Marfran 330 con indicazione e della temperatura di degradazione per una perdita di peso del 2%



**Figura 6.10:** Termogramma TGA TPU Laripur 5850 con indicazione della temperatura di degradazione per una perdita di peso del 2%

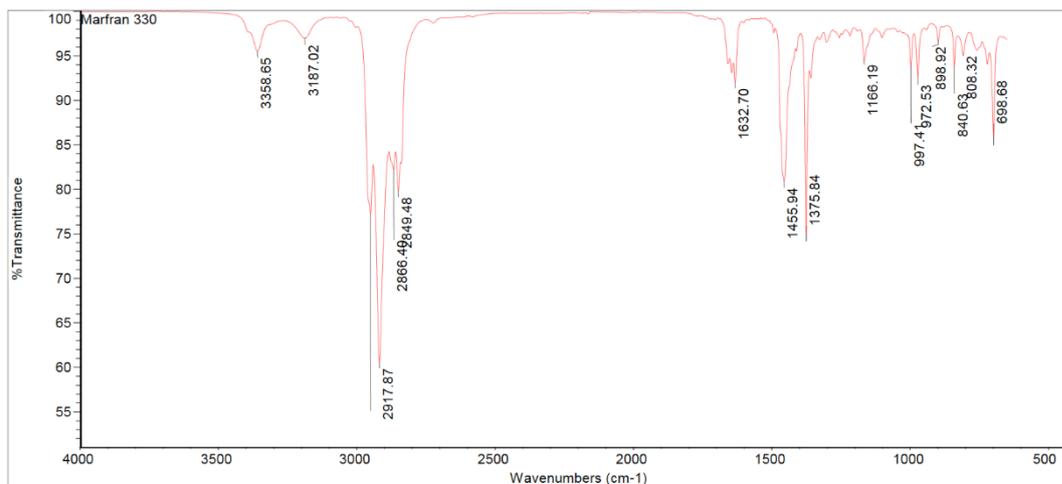


**Figura 6.11:** Termogramma TGA PA12 Grilamid L20AH con indicazione della temperatura di degradazione per una perdita di peso del 2%

## 6.2.2 Spettroscopia infrarossa

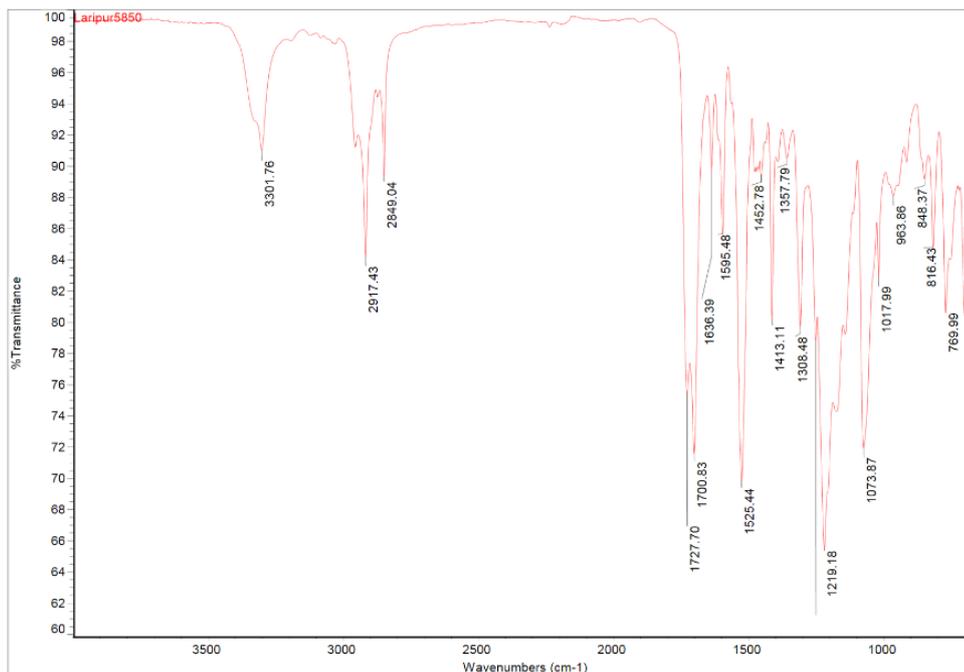
Dall'analisi tramite spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier si ottengono degli spettri in cui la trasmittanza è rappresentata in funzione del numero d'onda (*wavenumber* - [ $\text{cm}^{-1}$ ]) del fotone incidente. Vengono di seguito riportati gli spettri rappresentativi dei tre polimeri puri, nei quali sono evidenziati i picchi caratteristici osservabili.

In *Figura 6.12* sono rappresentati gli spettri del PP/SEBS (*Marfran 330*). Lo spettro FTIR mostra un picco a  $1455 \text{ cm}^{-1}$  attribuibile allo stiramento asimmetrico dei legami CH nei gruppi  $\text{CH}_3$  dell'etilene-butilene a blocchi. Il picco a  $1375 \text{ cm}^{-1}$  si manifesta per le vibrazioni di deformazione dei legami CH nei gruppi  $\text{CH}_2$ . Gli assorbimenti a  $2849$  e  $2917 \text{ cm}^{-1}$  rappresentano invece le vibrazioni simmetriche e asimmetriche del legame CH nei gruppi  $\text{CH}_2$  [36]. La comparsa di picchi osservabili a  $3358$ ,  $3187$  e  $1632 \text{ cm}^{-1}$  è attribuibile alla vibrazione di gruppi ammidici dovuti alla presenza di additivi lubrificanti/distaccanti che migrano sulla superficie del polimero (N,N'-Etilene bis stearamide).



**Figura 6.12:** Spettro FTIR del PP/SEBS Marfran 330

In *Figura 6.13* è rappresentato lo spettro FTIR del TPU. Il picco a  $3310\text{ cm}^{-1}$  corrisponde alla vibrazione di stiramento del legame N-H, attribuito ai segmenti duri della catena, mentre il picco a  $2917\text{ cm}^{-1}$  rappresenta la vibrazione di stiramento del legame C-H. La vibrazione di stiramento del gruppo carbonilico è indicata dai picchi a  $1727\text{ cm}^{-1}$  (gruppo uretanico non coinvolto in legami a ponte idrogeno) e  $1700\text{ cm}^{-1}$  (gruppo uretanico coinvolto in legami a ponte idrogeno), seguita da quella del legame C - N che restituisce il picco a  $1525\text{ cm}^{-1}$ . Lo stiramento C-C dell'anello aromatico è descritto dai picchi alla lunghezza d'onda di  $1413\text{ cm}^{-1}$ , mentre  $1219\text{ cm}^{-1}$  e  $1073\text{ cm}^{-1}$  sono dovute allo stiramento C-O-C. La frequenza di allungamento del legame C-O-C determina la natura del tipo etere o estere dei legami poliuretanicici [37] [38]. I picchi a  $1636$  e  $3301\text{ cm}^{-1}$  non sono relativi alla struttura del polimero ma attribuibili alla vibrazione di gruppi ammidici di additivi lubrificanti/distaccanti che migrano sulla superficie del polimero (N,N'-Etilene bis stearamide).



**Figura 6.13:** Spettro FTIR del TPU Laripur5850

Lo spettro IR della PA12 (Figura 6.14) presenta le vibrazioni caratteristiche della poliammide a 1645 e 3284  $\text{cm}^{-1}$ , attribuite allo stiramento di  $-\text{NH}_2$ . Il picco a 1552  $\text{cm}^{-1}$  si riferisce alla deformazione di  $-\text{NH}$  e al legame  $-\text{CN}$  dell'ammide secondaria. Le bande nella regione tra 2800 e 2920  $\text{cm}^{-1}$  sono correlate a  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ ; mentre i picchi a 719, 1463 e 1552-1645  $\text{cm}^{-1}$  sono dovuti a N-H, a C-CO-NH<sub>2</sub> e a C=O dell'ammide primaria. I picchi a 1159 e 945  $\text{cm}^{-1}$  sono attribuiti rispettivamente alle regioni amorphe e cristalline: il picco a 1159  $\text{cm}^{-1}$  corrisponde ai gruppi ammidici e alle catene metileniche e/o ad una combinazione della deformazione di NH e dell'allungamento del legame O=C-N; il picco a 945  $\text{cm}^{-1}$  è dovuto alla deformazione di NH [39].

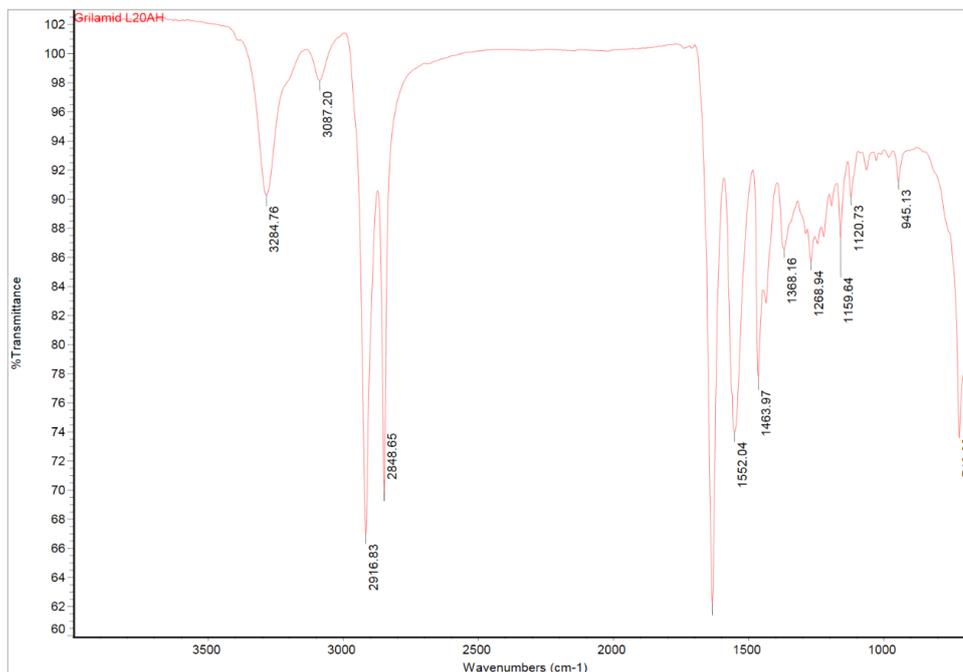


Figura 6.14: Spettro FTIR della PA12 Grilamid L20AH

### 6.2.3 Prove meccaniche

Come già indicato, al fine di valutare l'effetto degli additivi sulle proprietà meccaniche dei materiali, sono state effettuate prove di flessione e di resistenza all'impatto sui campioni stampati ad iniezione con dimensioni standard (Tabella 6.12). Le prove meccaniche sono state eseguite a due temperature di interesse, ovvero 23°C e -20°C, noto l'utilizzo previsto del materiale anche a basse temperature. Per testare i provini, questi sono stati condizionati per 24h in stufa a -20°C o in ambiente controllato a 23°C.

In generale si manifesta un aumento della rigidità dei materiali con la riduzione della temperatura, che dipende dalla struttura chimica dell'unità ripetitiva dei polimeri. Inoltre, anche all'interno di una stessa classe di materiali, cristallinità e pesi molecolari diversi possono produrre comportamenti diversi. I dati riportati nelle tabelle mostrano come il materiale a base di poliammide (Nylon 12) soffra di un minore irrigidimento rispetto ai poliuretani e alle poliolefine, che subiscono un irrigidimento più consistente.

**Tabella 6.12:** Dimensioni geometriche standard dei provini per le prove meccaniche

Caratteristica geometrica	Dimensione [mm]
Lunghezza totale	80
Larghezza del tratto utile	10
Spessore	4

### 6.2.3.1 Prove di flessione

Per valutare la variazione della rigidità del materiale, quindi del modulo elastico ( $E_f$ ) a flessione, con le diverse temperature, sono state eseguite al dinamometro le prove di flessione in tre punti con una velocità di discesa della traversa di 2mm/min fino ad una deformazione dello 0,85% su provini condizionati 24h a 23°C e -20°C. I valori in *Tabella 6.13*, *6.14* e *6.15* sono i risultati ottenuti con media aritmetica e deviazione standard di più prove.

**Tabella 6.13:** Moduli a flessione del PP/SEBS e dei suoi blend a 23°C e -20°C

PP/SEBS - MARFRAN	$E_f(23^\circ\text{C})$ [MPa]	$E_f(-20^\circ\text{C})$ [MPa]
PURO	357 ± 23	735 ± 20
3% Europrene SOL TH 3300	366 ± 12	1186 ± 76
3% Megol IA60PUG	346 ± 23	1008 ± 92
3% Megol SH70A	336 ± 18	976 ± 89
3% Engage 8401	339 ± 13	879 ± 71
3% TPE Kraiburg	352 ± 37	628 ± 45
5% Europrene SOL TH 3300	492 ± 31	1038 ± 38
5% Megol IA60PUG	377 ± 23	917 ± 55
5% Megol SH70A	358 ± 18	917 ± 55
5% Engage 8401	333 ± 17	763 ± 98
5% TPE Kraiburg	321 ± 8	722 ± 9
7% Europrene SOL TH 3300	492 ± 31	1266 ± 67

**Tabella 6.14:** Moduli a flessione del TPU e dei suoi blend a 23°C e -20°C

TPU - LARIPUR	$E_f(23^\circ\text{C})$ [MPa]	$E_f(-20^\circ\text{C})$ [MPa]
PURO	233 ± 10	500 ± 28

3% Elvaloy 12024	250 ± 22	788 ± 79
3% Elvaloy 742	219 ± 12	778 ± 74
3% Paraloid EXL 2650 J	280 ± 26	585 ± 49
5% Elvaloy 12024	246 ± 13	598 ± 19
5% Elvaloy 742	210 ± 7	716 ± 36
5% Paraloid EXL 2650 J	212 ± 19	431 ± 32

**Tabella 6.15:** Moduli a flessione del PA12 e dei suoi blend a 23°C e -20°C

PA12 - GRILAMID	$E_f(23^\circ\text{C})$ [MPa]	$E_f(-20^\circ\text{C})$ [MPa]
PURO	847 ± 70	1120 ± 40
3% Paraloid EXL2650J	1183 ± 87	1406 ± 58
3% Lotader AX8900	877 ± 44	1152 ± 109
3% Fusabond AEB560D	756 ± 42	1096 ± 47
5% Paraloid EXL2650J	963 ± 37	1184 ± 77
5% Lotader AX8900	711 ± 51	1066 ± 36
5% Fusabond AEB560D	747 ± 19	1079 ± 10
7% Paraloid EXL2650J	875 ± 33	1203 ± 55

Da ricerca bibliografica è emerso che i materiali comunemente utilizzati per gli scarponi da sci hanno un modulo elastico a 23°C compreso tra 100 e 500 MPa, anche se in alcune parti dello scarpone (ad esempio, nella sezione posteriore del gambetto) possono essere talvolta utilizzate plastiche più rigide. In ogni caso il modulo elastico ottimale dipenderà dallo spessore del componente ma anche dal comfort desiderati dello stivale. È evidente che non è sufficiente prendere in considerazione solo il modulo elastico a temperatura ambiente, ma è probabilmente più significativo valutare l'aumento del modulo quando la temperatura viene abbassata. Poiché il materiale è sottoposto a temperature non costanti che possono scendere fino a molti gradi sotto zero, è chiara la necessità che il materiale non modifichi troppo la sua rigidità per avere uno scarpone da sci con un comportamento più uniforme possibile nelle diverse condizioni. In generale, tutti i materiali plastici diventano più rigidi man mano che le temperature diminuiscono a causa della ridotta mobilità delle catene polimeriche [17]. Confrontando invece i valori dei materiali puri e dei *blend*, si può osservare che non ci sono riduzioni significative del modulo elastico.

### 6.2.3.2 Prove di resistenza all'impatto

Prima di effettuare le prove ad impatto è necessario effettuare l'intaglio sui provini come richiesto da normativa (2mm), poiché la rottura è normalmente avviata più facilmente in presenza di tagli e imperfezioni sulla superficie. A questo punto i provini possono essere condizionati per 24h alle temperature raccomandate (23°C e -20°C) così da poter valutare la variazione di resistenza all'impatto del materiale. Le tabelle di seguito indicano i risultati ottenuti dalle prove di resistenza all'impatto con metodo Izod (media aritmetica e deviazione standard di più prove). Di fianco al valore sono indicate le lettere caratteristiche del tipo di rottura riscontrata con più frequenza (N non-break, P partial break e C complete break, che include la rottura a cerniera H). Se non si verifica rottura, non è richiesto il valore di resistenza. In base al range di energia riscontrato, sono state utilizzate le mazze da 1J, 2J o 5,5J come indicato da normativa.

**Tabella 6.16:** Resistenza all'impatto Izod del PP/SEBS Marfran a 23°C e -20°C

PP/SEBS - MARFRAN	$Res_{Izod} (23^{\circ}C) [kJ/m^2]$	$Res_{Izod} (-20^{\circ}C) [kJ/m^2]$
PURO	$53,9 \pm 2,4 P$	$8,3 \pm 0,5 C$
3% Europrene SOL TH 3300	N	$8,7 \pm 1 C$
3% Megol IA60PUG	N	$8,6 \pm 1,9 C$
3% Megol SH70A	N	$7,0 \pm 0,4 C$
3% Engage 8401	N	$6,9 \pm 0,7 C$
3% TPE Kraiburg	$43,6 \pm 3,0 P$	$7,3 \pm 1,6 C$
5% Europrene SOL TH 3300	N	$9,6 \pm 0,6 C$
5% Megol IA60PUG	N	$5,5 \pm 0,7 C$
5% Megol SH70A	N	$4,9 \pm 0,8 C$
5% Engage 8401	N	$7,9 \pm 0,4 C$
5% TPE Kraiburg	$38,3 \pm 4,9 P$	$7,5 \pm 1,8 C$
7% Europrene SOL TH 3300	N	$8,7 \pm 2,0 C$

**Tabella 6.17:** Resistenza all'impatto Izod del TPU Laripur a 23°C e -20°C

TPU - LARIPUR	$Res_{Izod} (23^{\circ}C) [kJ/m^2]$	$Res_{Izod} (-20^{\circ}C) [kJ/m^2]$
PURO	N	$20,0 \pm 1,4 C$
3% Elvaloy 12024	N	$113,9 \pm 5,7 P$

3% Elvaloy 742	N	118,3 ± 2,9 P
3% Paraloid EXL 2650 J	N	103,3 ± 0,6 P
5% Elvaloy 12024	N	N
5% Elvaloy 742	N	27,4 ± 9,2 C
5% Paraloid EXL 2650 J	N	103,0 ± 5,0 P

**Tabella 6.18:** Resistenza all'impatto Izod del PA12 Grilamid a 23°C e -20°C

<b>PA12 - GRILAMID</b>	<b>Res<sub>Izod</sub> (23°C) [kJ/m<sup>2</sup>]</b>	<b>Res<sub>Izod</sub> (-20°C) [kJ/m<sup>2</sup>]</b>
<i>PURO</i>	48,1 ± 0,8 P	50,0 ± 4,8 P
<i>3% Paraloid EXL2650J</i>	61,2 ± 7,2 P	50,3 ± 0,7 P
<i>3% Lotader AX8900</i>	47,8 ± 2,7 P	49,9 ± 2,0 P
<i>3% Fusabond AEB560D</i>	45,0 ± 0,5 P	57,4 ± 4,8 P
<i>5% Paraloid EXL2650J</i>	45,1 ± 1,5 P	60,3 ± 1,2 P
<i>5% Lotader AX8900</i>	58,1 ± 1,8 P	60,6 ± 2,4 P
<i>5% Fusabond AEB560D</i>	57,5 ± 5,2 P	63,5 ± 2,1 P
<i>7% Paraloid EXL2650J</i>	49,7 ± 4,7 P	67,5 ± 10,3 P

Le prove di resistenza all'impatto con metodo Charpy sono state effettuate da un'azienda partner; di seguito sono riportati i risultati forniti.

**Tabella 6.19:** Resistenza all'impatto Charpy del PP/SEBS Marfran a 23°C e -20°C

<b>MARFRAN - PP/SEBS</b>	<b>Res<sub>Charpy</sub> (23°C) [kJ/m<sup>2</sup>]</b>	<b>Res<sub>Charpy</sub> (-20°C) [kJ/m<sup>2</sup>]</b>
<i>PURO</i>	56,3 ± 2,5 P	8,3 ± 0,7 C
<i>3% Europrene SOL TH 3300</i>	81,8 ± 3,1 P	10,6 ± 4,8 C
<i>3% Megol IA60PUG</i>	57,7 ± 0,8 P	5,6 ± 0,6 C
<i>3% Megol SH70A</i>	57,7 ± 0,8 P	5,6 ± 0,4 C
<i>3% Engage 8401</i>	55,8 ± 0,8 P	5,2 ± 0,4 C
<i>3% TPE Kraiburg</i>	75,8 ± 4,9 P	9,37 ± 1,1 C
<i>5% Europrene SOL TH 3300</i>	80,9 ± 3,9 P	13,9 ± 0,2 C
<i>5% Megol IA60PUG</i>	55,8 ± 2,1 P	4,3 ± 0,9 C
<i>5% Megol SH70A</i>	52,6 ± 1,7 P	4,0 ± 0,3 C
<i>5% Engage 8401</i>	56,3 ± 0,7 P	5,5 ± 0,5 C

5% TPE Kraiburg	61,6 ± 3,6 P	8,9 ± 2,7 C
7% Europrene SOL TH 3300	84,1 ± 3,3 P	8,8 ± 1,4 C

**Tabella 6.20:** Resistenza all'impatto Charpy del TPU Laripur a 23°C e -20°C

LARIPUR - TPU	$Res_{Charpy}$ (23°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	$Res_{Charpy}$ (-20°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]
PURO	N	15,0 ± 2,2 P
3% Elvaloy 12024	N	32,8 ± 4,3 C
3% Elvaloy 742	N	19,7 ± 0,1 C
3% Paraloid EXL 2650 J	N	22,6 ± 2,1 C
5% Elvaloy 12024	N	22,3 ± 4,7 C
5% Elvaloy 742	N	11,7 ± 1,3 C
5% Paraloid EXL 2650 J	N	20,5 ± 1,1 C

**Tabella 6.21:** Resistenza all'impatto Charpy del PA12 Grilamid a 23°C e -20°C

GRILAMID – PA12	$Res_{Charpy}$ (23°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]	$Res_{Charpy}$ (-20°C) [kJ/m <sup>2</sup> ]
PURO	52,5 ± 01,3 P	75,0 ± 1,1 P
3% Paraloid EXL2650J	73,7 ± 2,6 P	78,0 ± 5,3 P
3% Lotader AX8900	89,7 ± 2,6 P	70,3 ± 7,5 P
3% Fusabond AEB560D	52,0 ± 1,5 P	57,8 ± 0,1 C
5% Paraloid EXL2650J	74,8 ± 2,2 P	70,1 ± 1,2 P
5% Lotader AX8900	70,0 ± 2,8 P	64,7 ± 6,6 P
5% Fusabond AEB560D	64,7 ± 3,2 P	63,7 ± 3,0 P
7% Paraloid EXL2650J	57,7 ± 1,5 P	73,8 ± 2,2 P

Anche dalle prove di resistenza all'impatto è evidente l'irrigidimento dei materiali con le basse temperature; inoltre la PA12 subisce un minore irrigidimento rispetto al TPU e al PP/SEBS.

### 6.2.3.3 Prove di durezza

La misura della durezza *Shore D* fornisce indicazioni sulla resistenza del materiale alla penetrazione e indica appunto quanto è duro e quanta forza può sopportare. Nelle seguenti tabelle sono indicati i risultati delle misure lette al durometro.

**Tabella 6.22:** Durezza Shore D del PP/SEBS Marfran a 23°C

<b>MARFRAN - PP/SEBS</b>	<b>Shore D (23°C)</b>
<i>PURO</i>	52 ± 1
<i>3% Europrene SOL TH 3300</i>	51 ± 1
<i>3% Megol IA60PUG</i>	40 ± 1
<i>3% Megol SH70A</i>	40 ± 1
<i>3% Engage 8401</i>	42 ± 0
<i>3% TPE Kraiburg</i>	52 ± 2
<i>5% Europrene SOL TH 3300</i>	50 ± 1
<i>5% Megol IA60PUG</i>	44 ± 0
<i>5% Megol SH70A</i>	45 ± 0
<i>5% Engage 8401</i>	43 ± 0
<i>5% TPE Kraiburg</i>	43 ± 2
<i>7% Europrene SOL TH 3300</i>	44 ± 1

**Tabella 6.23:** Durezza Shore D del TPU Laripur a 23°C

<b>LARIPUR - TPU</b>	<b>Shore D (23°C)</b>
<i>PURO</i>	63 ± 2
<i>3% Elvaloy 12024</i>	57 ± 0
<i>3% Elvaloy 742</i>	51 ± 1
<i>3% Paraloid EXL 2650 J</i>	56 ± 2
<i>5% Elvaloy 12024</i>	56 ± 1
<i>5% Elvaloy 742</i>	54 ± 1
<i>5% Paraloid EXL 2650 J</i>	59 ± 2

**Tabella 6.24:** Durezza Shore D del PA12 Grilamid a 23°C

<b>GRILAMID – PA12</b>	<b>Shore D (23°C)</b>
<i>PURO</i>	60 ± 2
<i>3% Paraloid EXL2650J</i>	67 ± 1
<i>3% Lotader AX8900</i>	67 ± 2
<i>3% Fusabond AEB560D</i>	62 ± 1
<i>5% Paraloid EXL2650J</i>	63 ± 1

5% Lotader AX8900	62 ± 1
5% Fusabond AEB560D	61 ± 1
7% Paraloid EXL2650J	59 ± 1

Il controllo sui materiali utilizzati da alcuni produttori di scarponi da sci mostra che la durezza è circa compresa tra 52 e 62 *Shore D*, misurata a 23 °C.

### 6.3 Confronto *blend*

Completati i test, è stato possibile valutare quali additivi fossero i più efficaci nell'incremento delle proprietà meccaniche. A tale scopo è stata fatta una comparazione delle diverse proprietà meccaniche tra i diversi additivi aggiunti e il materiale puro. Considerando tali confronti e le caratteristiche richieste al materiale per il suo scopo finale, sono stati selezionati i seguenti additivi:

*Tabella 6.25: Materiali con rispettivi additivi e percentuali selezionati*

PP/SEBS Marfran 330	5% Europrene SOL TH 3300
TPU Laripur 5850	3% Elvaloy 12024
PA12 Grilamid L20AH	3% Paraloid EXL2650J

Scelti dunque gli additivi e le percentuali di composizione, sono stati realizzati di nuovo i pellet tramite estrusione dei *blend*, i quali sono poi stati inviati ad un'azienda partner affinché procedesse alla realizzazione dei filamenti utili al processo di stampa 3D.



# Capitolo 7

## Ottimizzazione della stampa 3D

Questo capitolo si articola in due fasi, contraddistinte da due diversi obiettivi. La prima parte riguarda le prove di stampa 3D dei tre materiali puri (PP/SEBS, PA12 e TPU) finalizzate a verificare la loro effettiva stampabilità e all'identificazione dei parametri di stampa più idonei per ogni materiale. Da questa prima analisi è emerso che il TPU è il materiale più facilmente stampabile con un buon range di variabilità dei parametri. È dunque il materiale scelto per l'approfondimento dello studio della stampa 3D prevista dalla seconda fase. La seconda fase infatti comporta la costruzione di un'analisi statistica mediante il software Design Expert® con l'obiettivo di capire l'influenza dei parametri di stampa 3D sul prodotto finale ed individuare quelli ottimali.

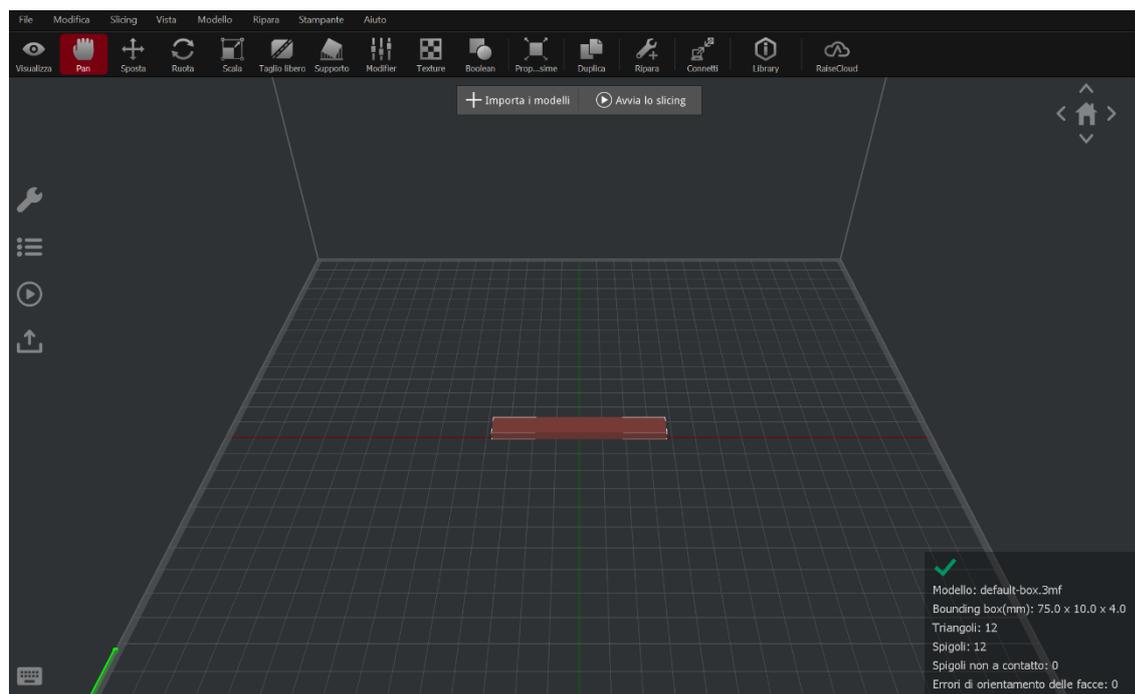
### 7.1 Prove di stampa 3D

I filamenti utilizzati hanno diametro di 1,75 mm e sono raccolti in bobine (*Figura 7.1*).



*Figura 7.1: Filamento polimerico per stampante*

Il programma impiegato per la realizzazione del design dei campioni è il software *IdeaMaker*, la cui interfaccia appare come mostra la *Figura 7.2*.



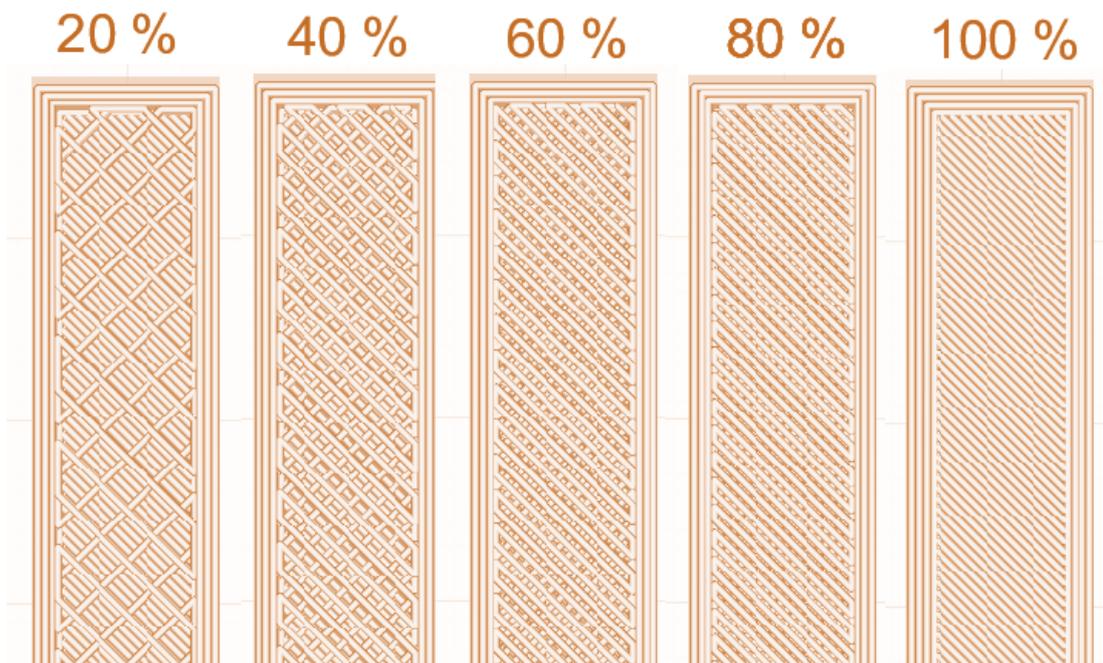
**Figura 7.2:** Interfaccia software IdeaMaker

Le dimensioni dei provini stampati sono indicate nella *Tabella 7.1*.

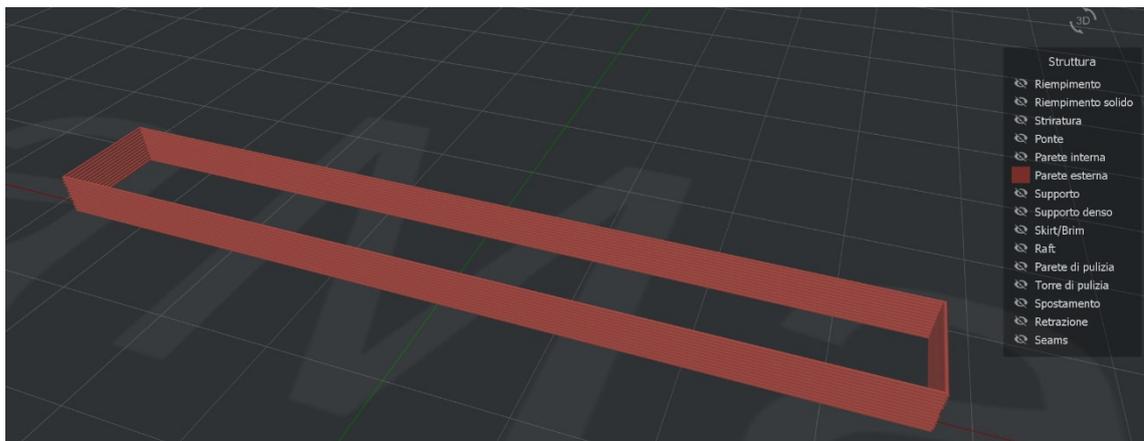
**Tabella 7.1:** Dimensioni dei provini realizzati mediante stampa 3D

Caratteristica geometrica	Dimensione [mm]
Lunghezza totale	75
Larghezza del tratto utile	10
Spessore	4

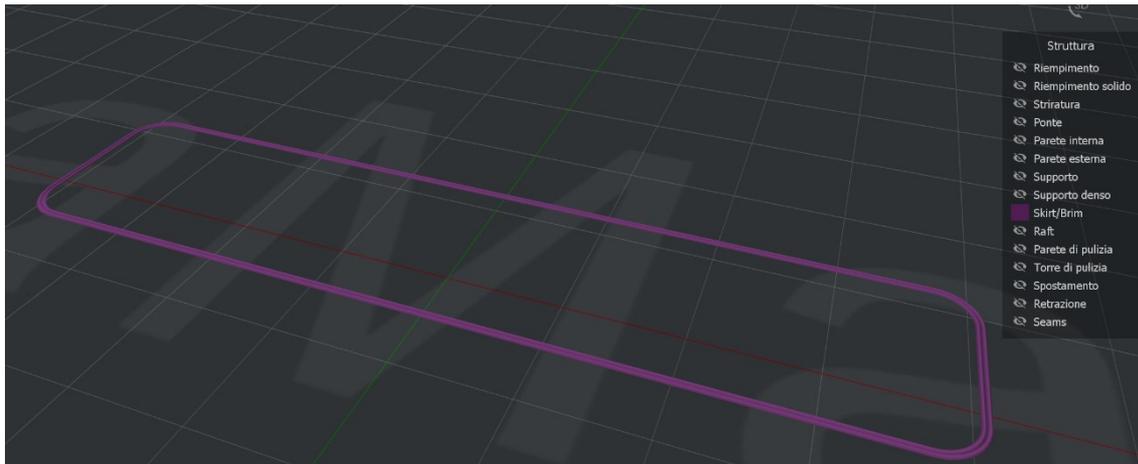
Prima di procedere alle prove è risultata utile e necessaria una ricerca bibliografica per l'individuazione dei parametri più adatti e funzionali per ogni materiale. I parametri di seguito indicati sono stati invece fissati per tutte le prove. La percentuale di riempimento è un parametro chiave del processo che determina la qualità del prodotto ottenuto: in questo caso è stata impostata al 100% per avere un miglior confronto con la stampa ad iniezione (*Figura 7.3*). Lo spessore dei *layer* è invece stato fissato all'80% dello spessore dell'ugello (0.4 mm), ovvero 0.3 mm, come consigliato da letteratura: infatti un elevato valore del *layer* si traduce in migliori performance meccaniche dovute probabilmente al fatto che si ha un minor numero di interfacce [40]. Il numero di shell esterne, ovvero il numero di bordi che racchiudono il riempimento, è stato fissato ad 1 (*Figura 7.4*).



**Figura 7.3:** Rappresentazione delle diverse percentuali di riempimento



**Figura 7.4:** Shell esterna del campione



**Figura 7.5:** Skirt del campione

La *skirt* (Figura 7.5) è il tratto con cui si inizia la stampa che ha la finalità di rendere omogeneo il flusso di materiale prima di iniziare la stampa vera e propria del componente. Non presenta alcun problema di rimozione, in quanto non è fissato al modello. In questo caso comprende due tratti.

In questa fase il tipo di riempimento dei campioni è stato impostato su “linee” con un angolo di inclinazione a  $45^\circ$  (Figura 7.6).

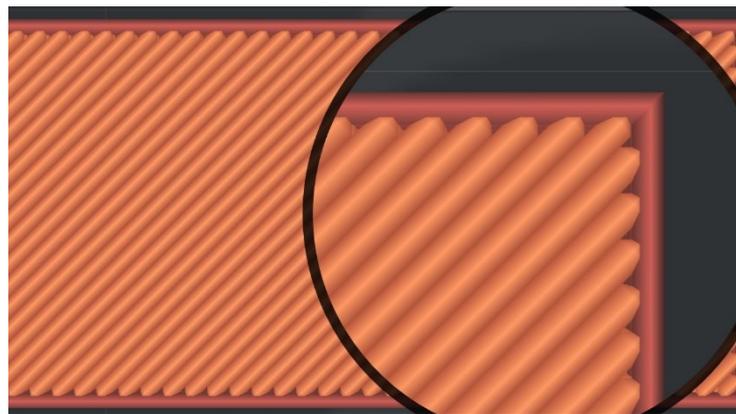
La percentuale di sovrapposizione massima tra le pareti e il riempimento è stata stabilita a 0 per garantire che non ci fossero deformazioni e sbavature dovute al passaggio dell’ugello su tratti appena stampati (Figura 7.7).

Inoltre per evitare accumuli di materiale è bene far iniziare la stampa di ogni *layer* in punti casuali (tipologia random del punto di partenza della stampa del *layer*).

Uno degli aspetti più critici riscontrato in fase di stampa è stato il controllo dell’adesione del componente alla piattaforma riscaldata, che ha richiesto per ogni materiale diverse combinazioni di alcuni parametri che saranno indicati nei paragrafi dedicati.



**Figura 7.6:** Riempimento del campione con linee a 45°

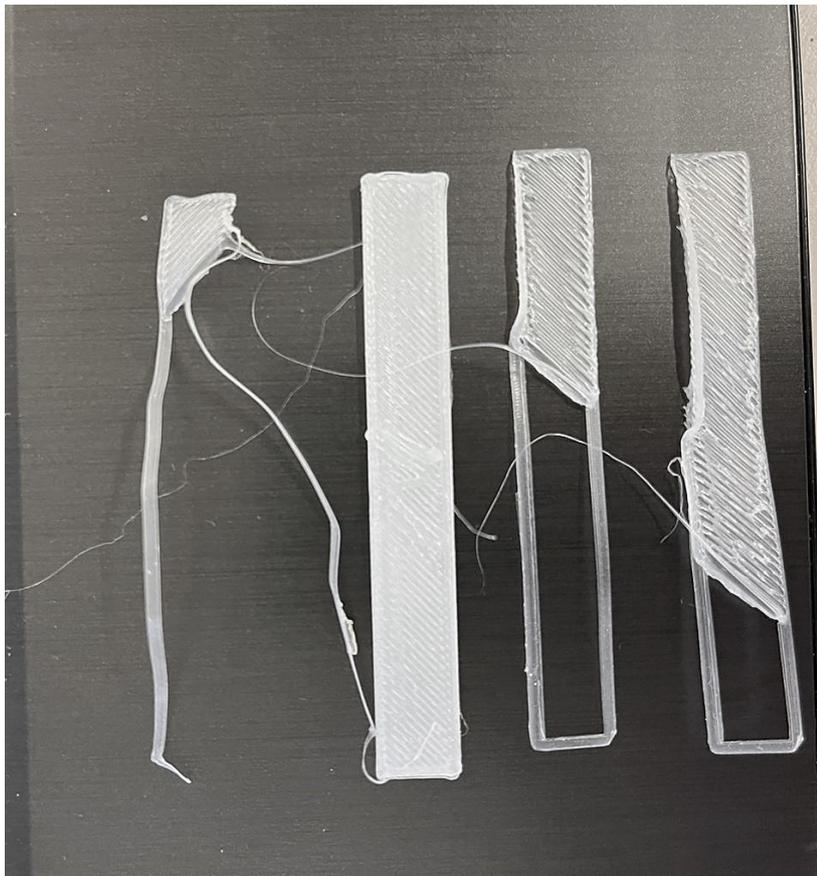


**Figura 7.7:** Particolare della sovrapposizione dei tratti

### 7.1.1 Polipropilene [15]

A causa della sua natura semicristallina, il polipropilene tende a ritirarsi significativamente in fase di raffreddamento dallo stato fuso e la conseguente distorsione provoca il distacco del componente dal piano. Per questo sono state necessarie numerose prove variando le temperature sia dell'ugello che della piattaforma (*Figura 7.8*). Per lo stesso problema in questo caso è stato utile l'utilizzo delle ventole che hanno garantito il più rapido raffreddamento del polimero e quindi la sua adesione al piano fino a fine

stampa. La temperatura dell'estrusore inoltre deve garantire la giusta viscosità del materiale all'uscita dell'ugello in fase di stampa. In *Figura 7.9* è raffigurato un campione stampato con le condizioni finali. I parametri selezionati per la stampa del polipropilene sono elencati in *Tabella 7.2*.



*Figura 7.8: Prove di stampa del PP/SEBS*



*Figura 7.9: Provino stampato con parametri finali*

**Tabella 7.2:** Parametri di stampa per il PP/SEBS

<b>TEMPERATURE</b>	
Piano riscaldato	110°C
Estrusore	220°C
<b>RAFFREDDAMENTO</b>	
Ventole	Attive
Velocità ventole primo <i>layer</i>	100%
Velocità ventole secondo <i>layer</i> in poi	0%
<b>VELOCITA' DI STAMPA</b>	
Velocità pareti	35 mm/s
Velocità primo/ultimo <i>layer</i>	20 mm/s
Velocità riempimento	50 mm/s

### 7.1.2 Poliammide 12 [6]

Partendo sempre da parametri di processo trovati in letteratura, ugualmente per la poliammide sono stati fatti diversi tentativi di temperature e di modalità di raffreddamento. Infatti anche in questo caso sono stati riscontrati problemi di distacco del provino dal piano durante la stampa. A temperature troppo basse dell'ugello il polimero oltre a distaccarsi dal piano, non ha la giusta fluidità e il riempimento non è omogeneo. Inoltre l'attivazione delle ventole provoca un peggioramento del riempimento (*Figura 7.10*).

**Figura 7.10:** Prove di stampa PA12

I parametri finali con cui si sono ottenuti buoni risultati sono indicati in *Tabella 7.3*.

*Tabella 7.3: Parametri di stampa per la PA12*

<b>TEMPERATURE</b>	
Piano riscaldato	110°C
Estrusore	300°C
<b>RAFFREDDAMENTO</b>	
Ventole	Non Attive
<b>VELOCITA' DI STAMPA</b>	
Velocità pareti	30 mm/s
Velocità primo/ultimo <i>layer</i>	60 mm/s
Velocità riempimento	60 mm/s

### **7.1.3 Poliuretano termoplastico [41]**

Diversamente dagli altri due polimeri, il TPU non ha mostrato problemi di adesione al piano. Infatti anche per basse temperature della piattaforma il campione rimaneva saldato fino a fine stampa. I parametri invece da controllare sono stati la temperatura dell'ugello e la velocità di stampa in modo da ottenere un riempimento omogeneo. Infatti temperature troppo basse provocavano dei vuoti all'interno dei campioni (*Figura 7.11*).



*Figura 7.11: Prove di stampa TPU*

Come già indicato, data la più elevata possibilità di variazione dei parametri, sul TPU è stato condotto uno studio più approfondito. In *Tabella 7.4* sono riportati i range dei parametri di stampa che sono stati testati e tra cui è possibile lavorare ottenendo buoni risultati. In tal senso è risultato utile servirsi successivamente del metodo statistico di progettazione degli esperimenti, con l'obiettivo di individuare le variabili che influenzano maggiormente il processo di stampa e di capire come ottimizzarle in modo da avere il miglior risultato possibile a livello prototipale.

*Tabella 7.4: Parametri di stampa del TPU*

<b>TEMPERATURE</b>	
Piano riscaldato	50°C
Estrusore	240-260°C
<b>RAFFREDDAMENTO</b>	
Ventole	Non Attive
<b>VELOCITA' DI STAMPA</b>	
Velocità pareti	60 mm/s
Velocità primo/ultimo <i>layer</i>	60 mm/s
Velocità riempimento	30-90 mm/s

Allo scopo di costruire il DoE sono stati selezionati, anche raffrontando dati noti in letteratura, i tre parametri che hanno maggior effetto sulla qualità e sulle proprietà finali dei campioni: oltre alla velocità di riempimento e alla temperatura dell'ugello, verranno effettuate delle prove con diversi angoli di riempimento. Nello specifico 0°, 45° e 90° (*Figure 7.12-7.13*). Gli altri parametri elencati in *Tabella 7.4* saranno mantenuti costanti.



**Figura 7.12:** Prove preliminari TPU con diverse temperature, velocità e angoli di riempimento per la costruzione del DoE



**Figura 7.13:** Campioni con indicazione degli angoli di riempimento

## 7.2 Progettazione degli esperimenti

Nel software statistico *Design Expert* è stato selezionato un esperimento di tipo *Response Surface* a progettazione personalizzata (*Optimal Custom Design*), che offre un esperimento strutturato in modo flessibile in modo da accettare variabili categoriche, regioni vincolate e modelli personalizzati che elaborino i dati. In particolare per la superficie di risposta è stato scelto il design *D-optimal*, che stima al meglio gli effetti dei fattori; come metodo di costruzione del progetto è stato scelto il *Both Exchanges*, che

combina i metodi di *Point-Exchange* e *Coordinate exchange*, scegliendo il migliore. Da questi presupposti il software ha suggerito 20 *Run* che individueranno un numero corrispondente di punti nello spazio. Tra questi 20 punti, 12 descrivono il modello, 4 sono replicati e 4 servono per il test *Lack of Fit*. Lo studio statistico è stato impostato con un unico blocco. Sono state infine previste 2 prove di validazione. Le prove, ovvero le *Run* effettuate, sono indicate in *Tabella 7.5* e per ogni *Run* sono stati effettuati 16 campioni al fine di testarli meccanicamente. L'angolo di riempimento è una variabile categorica che assume i valori di 0°, 45° e 90°; la temperatura e la velocità di riempimento sono variabili continue che ammettono valori rispettivamente nei range 240-260°C e 30-90 mm/s. Come risposte sono state selezionate alcune proprietà meccaniche di particolare interesse in relazione all'applicazione finale, nel dettaglio resistenza all'impatto Izod e modulo a flessione entrambi calcolati a 23°C e a -20°C, per valutare come queste varino modificando i parametri di stampa. Nelle *Figure 7.14, 7.15, 7.16* sono raffigurati alcuni campioni prodotti con le condizioni richieste dalle *Run*.

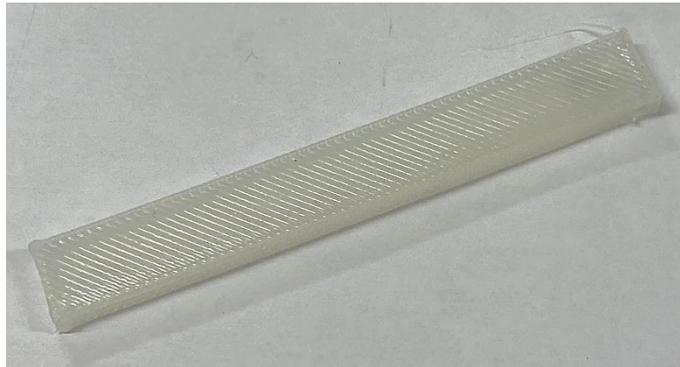
*Tabella 7.5: Parametri delle Run suggerite dal modello*

<b>Run</b>	<b>Angolo di riempimento [°]</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Velocità di riempimento [mm/s]</b>
1	45	240	30
2	90	240	52
3	90	240	90
4	0	260	90
5	90	260	90
6	90	260	30
7	0	250	30
8	0	260	90
9	0	240	90
10	45	260	30
11	90	260	90
12	0	250	30
13	45	250	60
14	0	240	53
15	45	240	75
16	45	250	90

---

17	45	250	60
18	0	260	30
19	45	250	90
20	90	250	30

---



**Figura 7.14:** Esempio di un campione di Run 1, stampato con angolo di riempimento 45°, temperatura 240°C e velocità 30 mm/s



**Figura 7.15:** Esempio di un campione di Run 4, prodotto con angolo di riempimento 0°, temperatura 260°C e velocità 90 mm/s.



*Figura 7.16: Esempio di un campione di Run 3, stampato con angolo di riempimento 90°, temperatura 240°C e velocità 90 mm/s*

## **7.3 Caratterizzazione meccanica delle *Run***

### ***7.3.1 Valutazione prima risposta***

#### ***7.3.1.1 Risultati sperimentali***

In *Tabella 7.6* sono indicati i valori della prima risposta prevista dal modello, ovvero il valore del modulo a flessione calcolato a 23°C, al variare dei tre parametri. Le prove barrate non sono state considerate nell'elaborazione del modello poiché sono state considerate *outlier* (*Run 8 e 20*).

**Tabella 7.6:** Risposta 1 (modulo a flessione a 23°C) al variare dei tre parametri

<b>Run</b>	<b>Angolo di riempimento [°]</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Velocita' di riempimento [mm/s]</b>	<b>Risposta 1 <math>E_f</math> (23°C) [MPa]</b>
1	45	240	30	235
2	90	240	52	208
3	90	240	90	175
4	0	260	90	270
5	90	260	90	167
6	90	260	30	212
7	0	250	30	253
8	0	260	90	348
9	0	240	90	304
10	45	260	30	187
11	90	260	90	190
12	0	250	30	306
13	45	250	60	178
14	0	240	53	311
15	45	240	75	168
16	45	250	90	184
17	45	250	60	196
18	0	260	30	235
19	45	250	90	198
20	90	250	30	166

### 7.3.1.2 Elaborazione del modello

Raccolte le risposte, si procede all'elaborazione del modello (procedimento al paragrafo §3.4). Il primo punto consiste nel valutare la necessità di applicare una trasformazione alla risposta (radice, logaritmo, potenza, ...); questa trasformazione va applicata nel caso in cui il rapporto tra valori massimo e minimo della risposta sia maggiore di 10. Nel caso della risposta 1 tale rapporto è pari a 2,096, perciò non è necessario usare trasformazioni nella risposta. Un'ulteriore conferma si ha, dopo aver scelto il modello, grazie al grafico di *Box-Cox* (mostrato in seguito). Successivamente il software presenta un riepilogo dei modelli disponibili (*Tabella 7.7*), tra i quali il migliore sembra essere il modello lineare.

Tabella 7.7: Riepilogo del fitting dei modelli disponibili

Modello	<i>p-value</i> sequenziale	<i>p-value</i> del <i>Lack of Fit</i>	R <sup>2</sup> corretto	R <sup>2</sup> predetto
Lineare	<0,0001	0,4553	0,7671	0,6520
2FI	0,1198	0,7628	0,8523	0,6055
Quadratico	0,4689	0,7739	0,8470	0,6083
Cubico	0,7739	-	0,7981	-

Si visualizzano anche i risultati del test *Lack of Fit* (Tabella 7.8), nel quale si confrontano gli errori residui e puri in punti replicati; il modello lineare resta quello suggerito dal software.

Tabella 7.8: Risultati del test di *Lack of Fit*

Modello	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	<i>F-value</i>	<i>p-value</i>
Lineare	5303,30	9	589,26	1,22	0,4553
2FI	893,43	4	223,36	0,4632	0,7628
Quadratico	263,69	2	131,84	0,2734	0,7739
Cubico	0,00	0	-	-	-
Errore puro	1929,00	4	482,25	-	-

Insieme al *Lack of Fit* viene anche fornita la somma dei quadrati di tipo I del modello sequenziale (Tabella 7.9), che valuta l'interferenza di ogni termine sul termine successivo; il modello migliore sarà quello per il quale nessun fattore causa effetti significativi nella risposta, ovvero con *p-value* basso.

Tabella 7.9: Somma dei quadrati del modello sequenziale (tipo I)

Modello	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	<i>F-value</i>	<i>p-value</i>
Media vs Totale	8,787 e <sup>5</sup>	1	8,787 e <sup>5</sup>	-	-
Lineare vs Media	33378,64	4	8344,66	15,00	<0,0001
2FI vs Lineare	4409,87	5	881,97	2,50	0,1198
Quadratico vs 2FI	629,75	2	314,87	0,8616	0,4689

Cubico vs Quadratico	263,69	2	131,84	0,2734	0,7739
Residui	1929,00	4	482,25	-	-
Totale	9,193e^5	18	51072,61	-	-

Da questi presupposti è stato scelto il modello lineare, sul quale viene effettuata un'analisi della varianza (test ANOVA) che valuta il modello nella sua interezza e i vari coefficienti (Tabella 7.10).

Tabella 7.10: Test ANOVA sul modello lineare

Modello	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F-value	p-value
Modello	33378,64	4	8344,66	15,00	<0,0001
A-Angolo	28199,49	2	14099,75	25,34	<0,0001
B-Temperatura	1817,99	1	1817,99	3,27	0,0938
C- Velocità	520,78	1	520,78	0,9361	0,3509
Residual	7232,30	13	556,33	-	-
Lack of Fit	5303,30	9	589,26	1,22	0,4553
Pure Error	1929,00	4	482,25	-	-
Cor total	40610,94	17	-	-	-

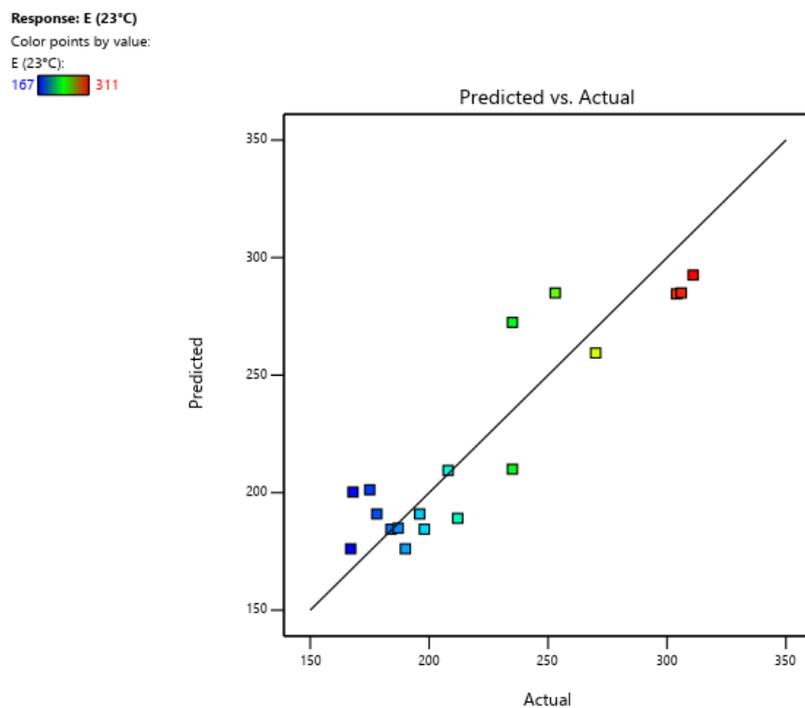
Il modello risulta significativo data la combinazione tra un elevato valore F e un basso valore del *p-value*, che indica che esiste una probabilità dello 0.01% che un valore così elevato di F sia dovuto a fattori di disturbo. Gli altri termini del modello non risultano altrettanto significativi, in particolar modo la velocità che ha un *p-value* maggiore di 0,10. Il *Lack of Fit*, al contrario, è da considerarsi come desiderato non significativo, perché superiore a 0,05. Un'ulteriore valutazione della bontà del modello avviene per mezzo di altri parametri statistici significativi, indicati in Tabella 7.11. È necessario che  $R^2$  corretto e quello predetto abbiano valori vicini, come avviene in questo caso. *Adeq Precision* misura il rapporto segnale/rumore, ed è desiderabile che sia maggiore di 4.

Tabella 7.11: Riassunto parametri di valutazione di ANOVA per il modello lineare

Deviazione standard	Media	CV%	$R^2$	$R^2$ corretto	$R^2$ predetto	<i>Adeq Precision</i>
23,59	220,94	10,68	0,8219	0,7671	0,6520	9,3685

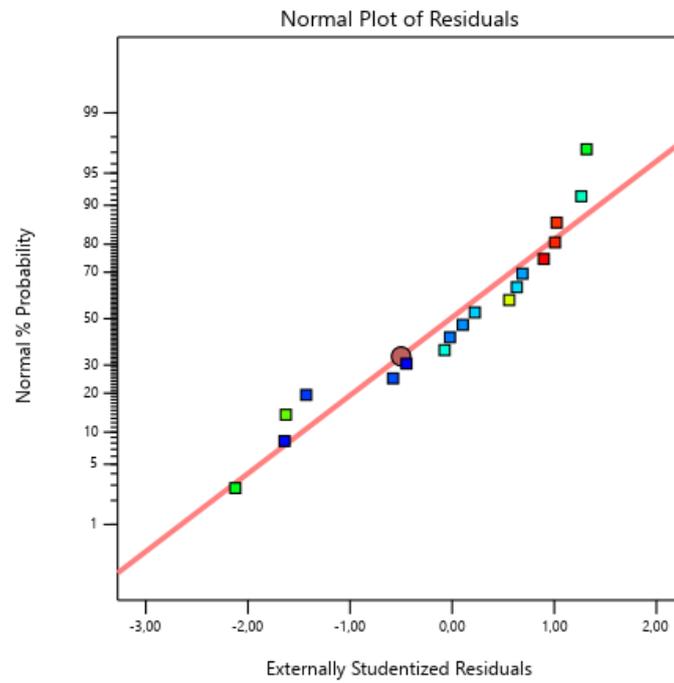
Vengono presentati anche alcuni grafici di diagnostica:

- I valori predetti contro i valori reali (*Grafico 7.1*): i valori sperimentali sono correttamente posizionati sulla retta stimata; i colori con i quali sono indicate le prove indicano i valori di modulo a flessione registrati, e vanno dal blu in corrispondenza del valore minimo della proprietà, al rosso per il valore massimo;
- La probabilità normale (*Grafico 7.2*): i residui seguono bene la distribuzione normale poiché si posizionano sulla linea retta;
- Valori residui in funzione dei valori previsti (*Grafico 7.3*), delle prove (*Grafico 7.4*) e del fattore A (Angolo) (*Grafico 7.5*): è verificata in tutti e tre i casi una dispersione casuale.



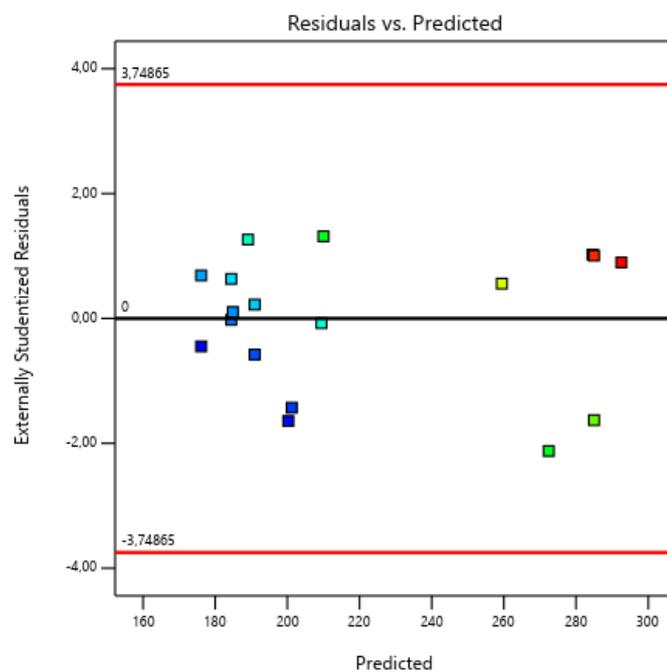
**Grafico 7.1:** Valori predetti graficati sui valori reali

Response: E (23°C)  
 Color points by value:  
 E (23°C):  
 167  311



**Grafico 7.2:** Grafico della probabilità normale dei residui

Response: E (23°C)  
 Color points by value:  
 E (23°C):  
 167  311



**Grafico 7.3:** Valori residui graficati in funzione dei valori predetti

Response: E (23°C)

Color points by value:

E (23°C):

167 311

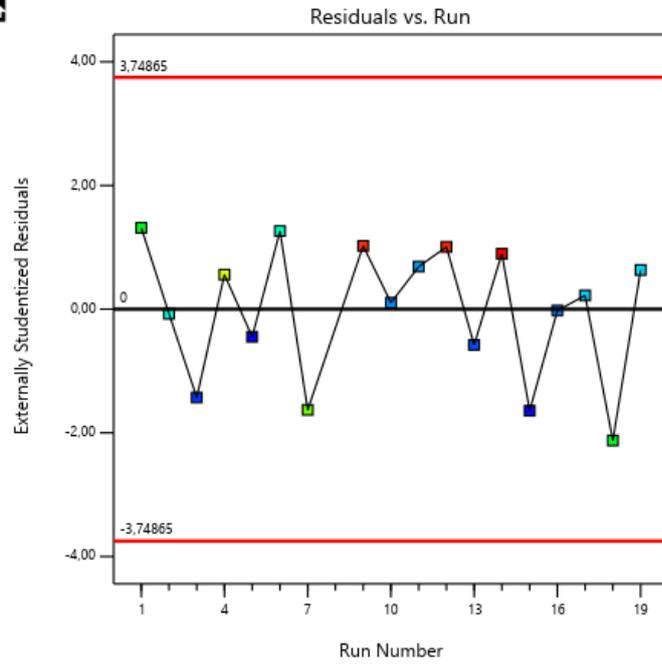


Grafico 7.4: Valori residui in funzione delle prove effettuate

Response: E (23°C)

Color points by value:

E (23°C):

167 311

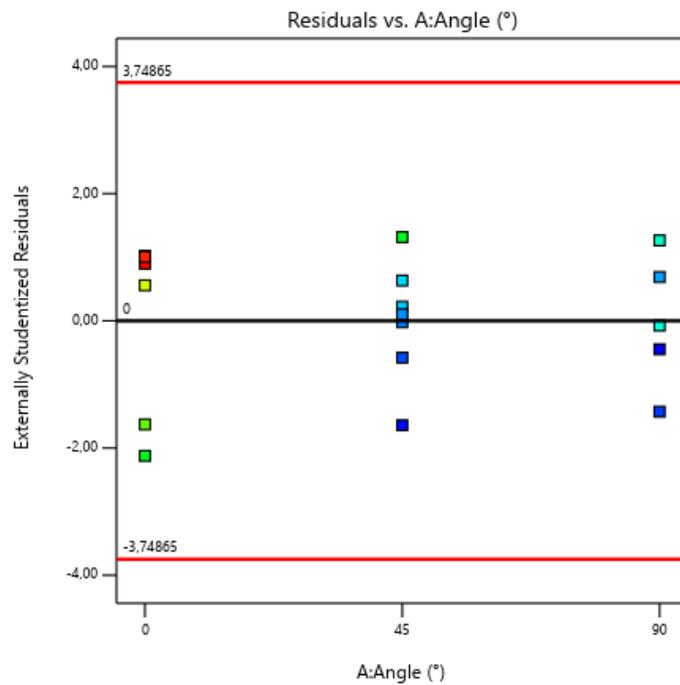
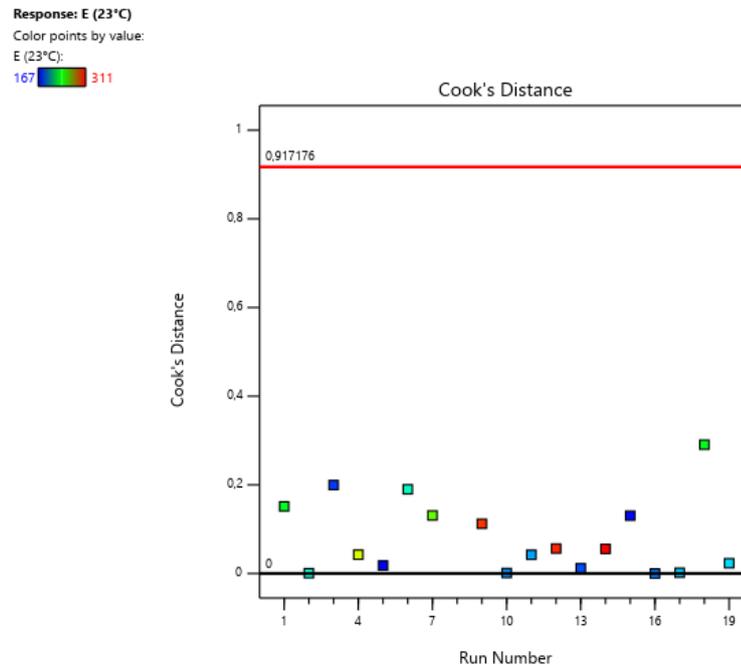


Grafico 7.5: Valori residui in funzione del fattore A (Angolo)

Tra i grafici di influenza delle prove sul modello, si mostra quello chiamato *Cook's distance*; si osserva che i valori  $D_i$ , ovvero la variazione della regressione senza l' $i$ -esimo punto, non sono elevati e restano inferiori a 1 (*Grafico 7.7*).



**Grafico 7.6:** *Cook's Distance: influenza delle prove sul modello*

Infine vengono generate la relazione matematica che rappresenta il modello (*Equazione 7.1*) con i relativi coefficienti (*Tabella 7.12*) e le superfici di risposta relative ai tre angoli (*Grafico 7.7*). Da queste risulta immediatamente evidente che la risposta è poco sensibile alla variazione di temperatura e velocità. Si ricorda che i parametri A, B e C sono rispettivamente l'angolo, la temperatura e la velocità.

$$E(23^{\circ}\text{C}) = 221,54 + 56,96 * A[1] - 30,58 * A[2] - 12,56 * B - 6,49 * C \quad (7.1)$$

L'angolo di riempimento è un fattore categorico, nel senso che può assumere solo un valore ben preciso; la sua variazione è di tipo *easy*, il che indica che il fattore è completamente randomizzato e può potenzialmente cambiare da *Run* a *Run*. Nell'*Equazione 7.1* i valori A[1] e A[2] rappresentano somme dei valori categorici assegnati alla variabile A (angolo), ovvero 0°, 45° e 90° come indicato in *Tabella 7.13*.

Tabella 7.12: Coefficienti e relativi errori dei termini del modello

Componente	Stima del coefficiente	Errore standard
Intercept	221,54	5,63
A[1]	56,96	8,12
A[2]	-30,58	7,70
B-Temperatura	-12,56	6,95
C-Velocità	-6,49	6,71

Tabella 7.13: Valori assunti dal fattore categorico A (angolo)

	A[1]	A[2]
0	1	0
45	0	1
90	-1	-1

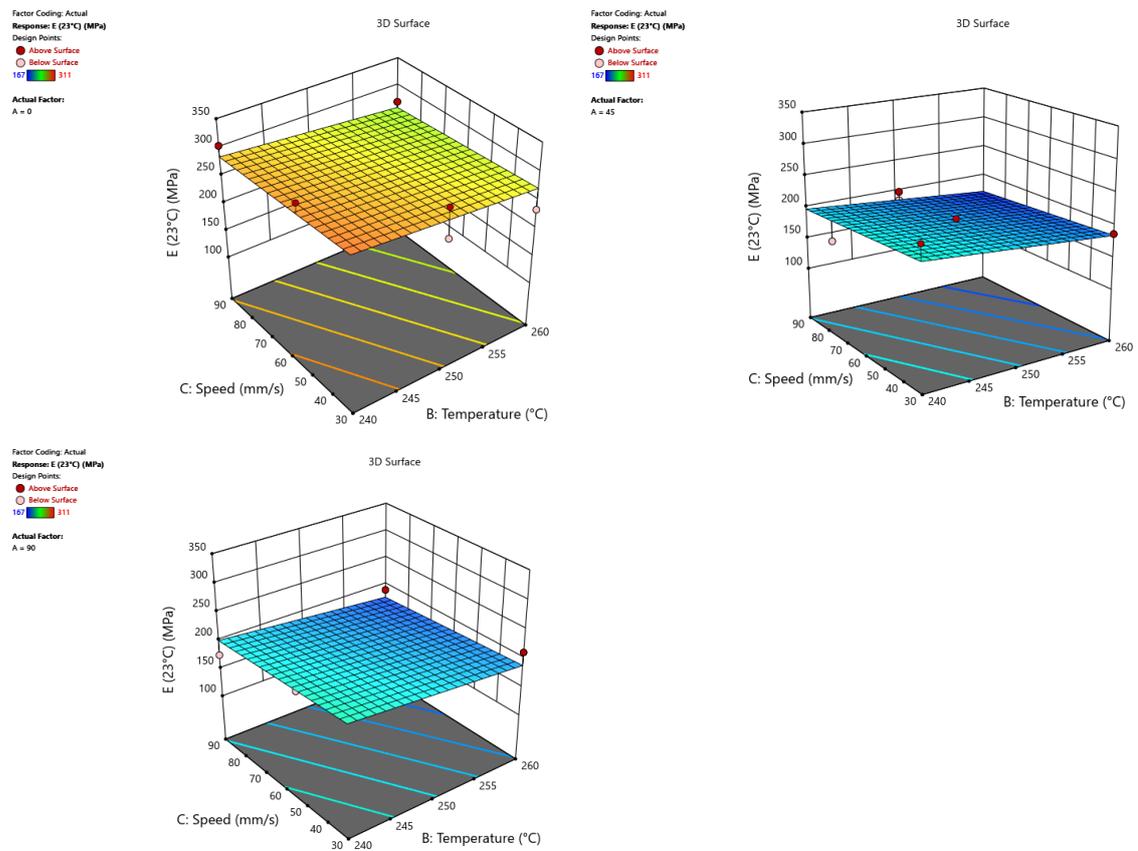


Grafico 7.7: Superficie di risposta per l'angolo 0°, 45° e 90°

Si osserva dai grafici di risposta che ad angolo fissato il valore del modulo a flessione varia poco con velocità e temperatura; l'angolo di riempimento ha invece maggiore incidenza su tale risposta e in particolare a 0° il modulo assume valori più elevati.

### 7.3.2 Valutazione seconda risposta

#### 7.3.2.1 Risultati sperimentali

In *Tabella 7.14* sono indicati i valori della seconda risposta, ovvero il valore del modulo a flessione a -20°C, al variare dei tre parametri. Le prove barrate non sono state considerate nell'elaborazione del modello poiché sono state considerate *outlier* (Run 7 e 20).

*Tabella 7.14: Risposta 2 (modulo a flessione -20°C) al variare dei tre parametri*

<i>Run</i>	Angolo di riempimento [°]	Temperatura [°C]	Velocità di riempimento [mm/s]	Risposta 2 $E_f(-20^\circ\text{C})$ [MPa]
1	45	240	30	420
2	90	240	52	381
3	90	240	90	381
4	0	260	90	520
5	90	260	90	389
6	90	260	30	345
7	0	250	30	<del>136</del>
8	0	260	90	515
9	0	240	90	535
10	45	260	30	411
11	90	260	90	415
12	0	250	30	493
13	45	250	60	425
14	0	240	53	543
15	45	240	75	363
16	45	250	90	391

17	45	250	60	407
18	0	260	30	433
19	45	250	90	443
20	90	250	30	436

### 7.3.2.2 Elaborazione del modello

Come nel primo caso, il rapporto tra il massimo e il minimo valore della risposta è inferiore a 10 (3,99), perciò non è necessario usare trasformazioni nella risposta. La *Tabella 7.15* presenta un riepilogo dei modelli, tra i quali il migliore sembra essere il modello 2FI (che include combinazioni lineari di primo ordine delle variabili).

*Tabella 7.15: Riepilogo del fitting dei modelli disponibili*

Modello	<i>p-value</i> sequenziale	<i>p-value</i> del <i>lack of fit</i>	R <sup>2</sup> corretto	R <sup>2</sup> predetto
Lineare	<0,0001	0,2235	0,7674	0,6629
2FI	0,0132	0,8784	0,9208	0,7704
Quadratico	0,7124	0,7670	0,9057	0,7262
Cubico	0,7670	-	0,8761	-

Si rappresentano i risultati del test *Lack of Fit* (*Tabella 7.16*), nel quale si confrontano gli errori residui e puri in punti replicati e la somma dei quadrati di tipo I del modello sequenziale (*Tabella 7.17*); nel primo il modello 2FI resta quello suggerito dal software, essendo il *p-value* abbastanza elevato, mentre nel secondo il modello migliore sarà quello per il quale nessun fattore causa effetti significativi nella risposta, ovvero con *p-value* basso.

*Tabella 7.16: Risultati del test di Lack of Fit*

Modello	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	<i>F-value</i>	<i>p-value</i>
Lineare	9512,53	9	1056,95	2,27	0,2235
2FI	519,14	4	129,79	0,2784	0,8784
Quadratica	264,38	2	132,19	0,2863	0,7670
Cubica	0,00	0	-	-	-
Errore puro	1864,50	4	466,12	-	-

Tabella 7.17: Somma dei quadrati del modello sequenziale (tipo I)

Modello	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F-value	p-value
Media vs Totale	3,389e <sup>6</sup>	1	3,389e <sup>6</sup>	-	-
Lineare vs Media	52574,74	4	13143,69	15,02	<0,0001
2FI vs Lineare	8993,39	5	1798,68	6,04	0,0132
Quadratico vs 2FI	254,77	2	127,38	0,3590	0,7124
Cubico vs Quadratico	264,38	2	132,19	0,2836	0,7670
Residui	1864,50	4	466,12	-	-
Totale	3,453e <sup>6</sup>	18	1,918e <sup>05</sup>	-	-

È stato dunque selezionato il modello 2FI, sul quale viene effettuata un'analisi della varianza (test ANOVA) (Tabella 7.18).

Tabella 7.18: Test ANOVA sul modello 2FI

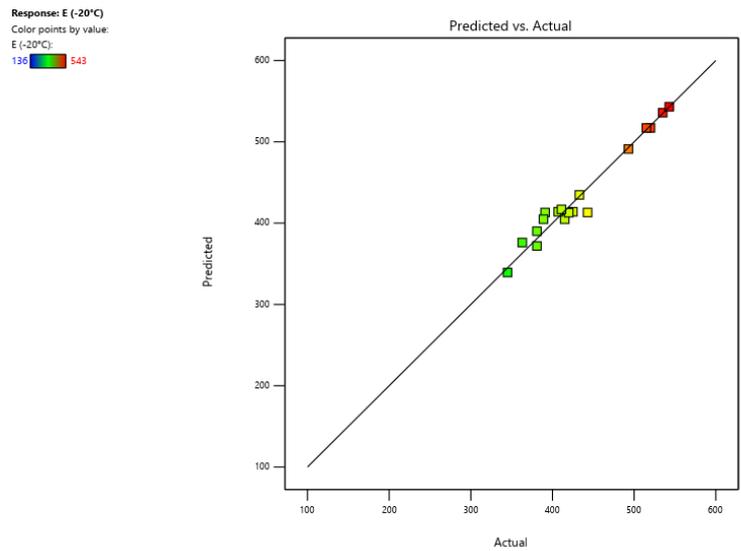
Modello	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	F-value	p-value
Modello	61566,13	9	6840,90	22,96	<0,0001
A-Angolo	50271,12	2	25135,56	84,36	<0,0001
B-Temperatura	490,68	1	490,68	1,65	0,2353
C-Velocità	2969,59	1	2969,59	9,97	0,0135
AB	5154,65	2	2577,32	8,65	0,0100
AC	716,83	2	358,41	1,20	0,3493
BC	3601,14	1	3601,14	12,09	0,0084
Residual	2383,64	8	297,96	-	-
Lack of Fit	519,14	4	129,79	0,2784	0,8784
Pure Error	1864,50	4	466,12	-	-
Cor Total	63951,78	17	-	-	-

Il modello risulta significativo mentre il *Lack of Fit* è non significativo. I termini del modello con *p-value* più elevato di 0,1 sono non significativi, in questo caso la temperatura e il termine AC. *Adeq Precision* è maggiore di 4 (Tabella 7.19).

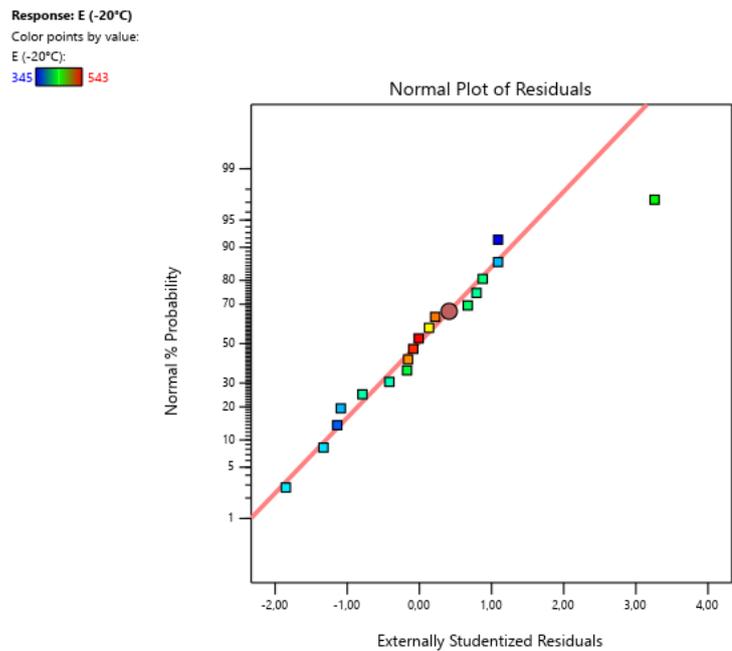
**Tabella 7.19:** Riassunto parametri di valutazione di ANOVA per il modello

Deviazione standard	Media	CV%	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> corretto	R <sup>2</sup> predetto	Adeq Precision
17,26	433,89	3,98	0,9627	0,9208	0,7704	15,8454

Si presentano di seguito i grafici di diagnostica.

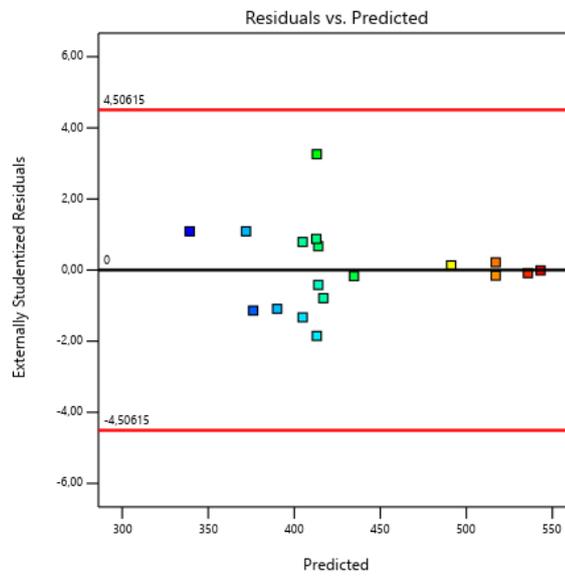


**Grafico 7.8:** Valori predetti graficati sui valori reali.



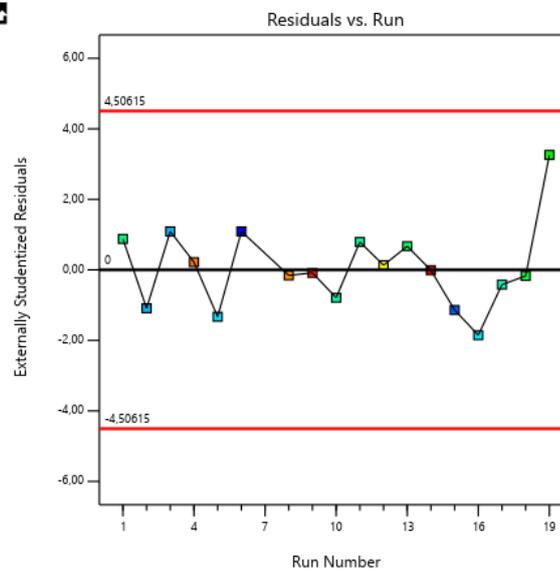
**Grafico 7.9:** Grafico della probabilità normale dei residui

Response: E (-20°C)  
 Color points by value:  
 E (-20°C):  
 345 543

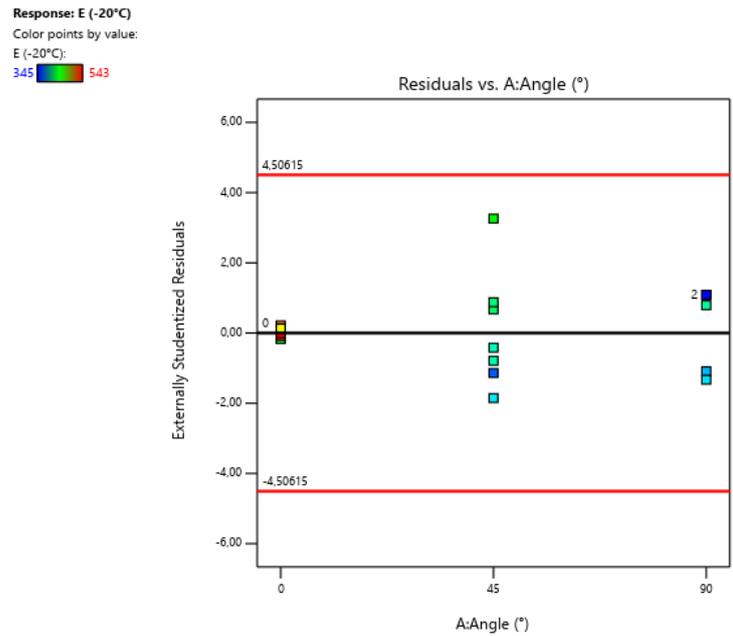


**Grafico 7.10:** Valori residui graficati in funzione dei valori predetti

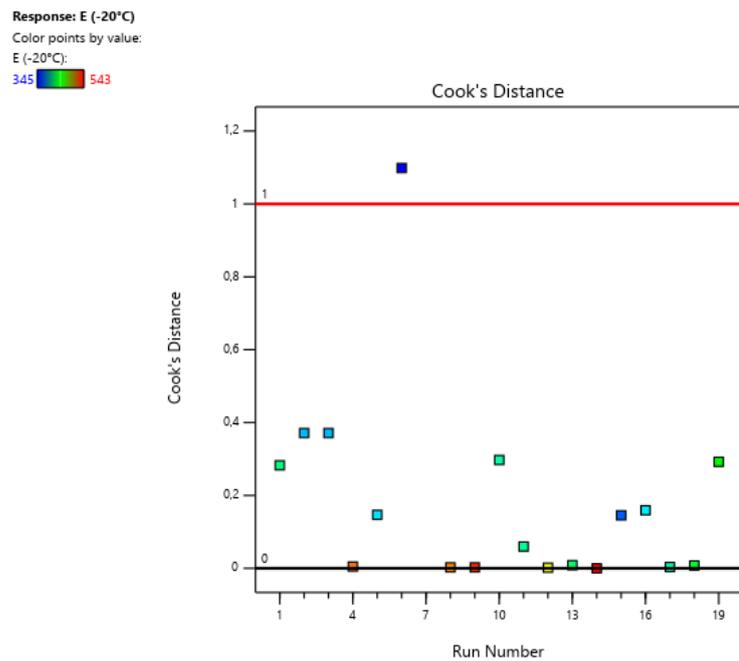
Response: E (-20°C)  
 Color points by value:  
 E (-20°C):  
 345 543



**Grafico 7.11:** Valori residui in funzione delle prove effettuate



**Grafico 7.12:** Valori residui in funzione del fattore A (angolo)



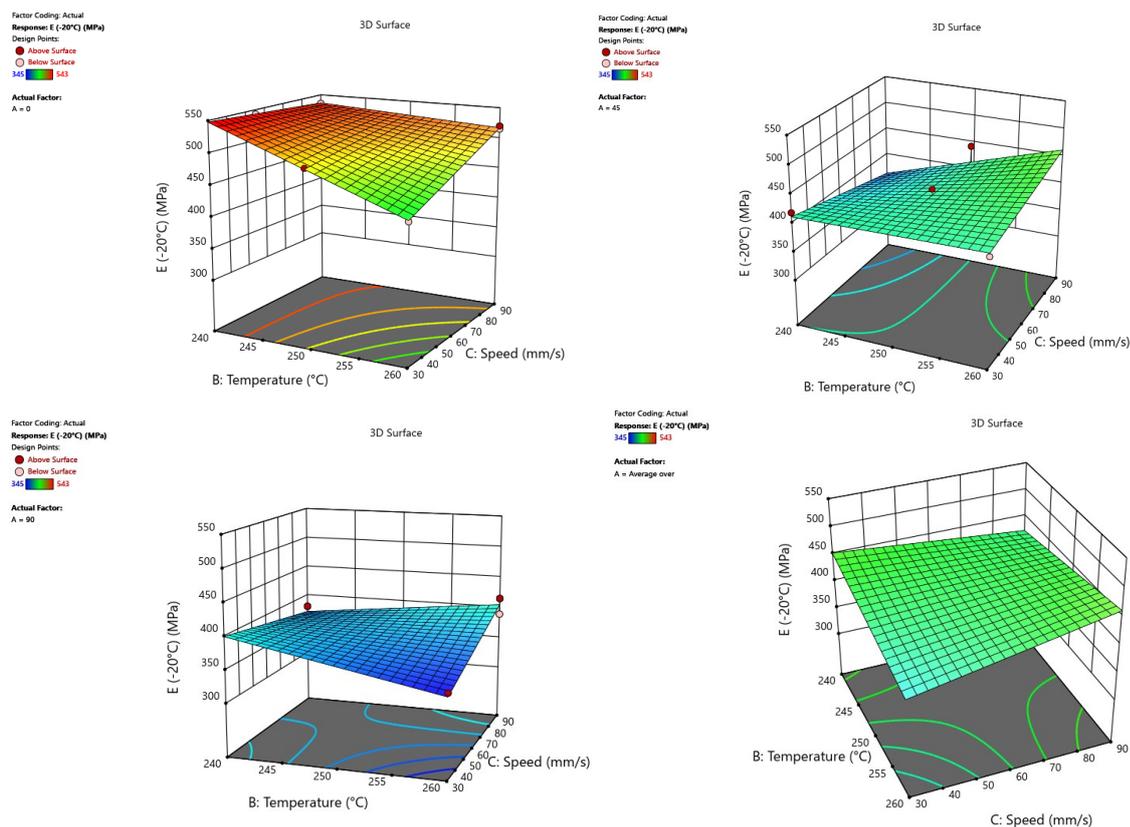
**Grafico 7.13:** Cook's Distance: influenza delle prove sul modello

Infine si riportano la relazione matematica (*Equazione 7.2*) che rappresenta il modello con i relativi coefficienti (*Tabella 7.22*) e le superfici di risposta.

$$\begin{aligned}
 E(-20^{\circ}C) = & 433,99 + 74,83 * A[1] - 20,01 * A[2] - 4,79 * B \\
 & + 8,66 * C - 28,12 * A[1]B + 30,42 * A[2]B + 8,96 \\
 & * A[1]C - 9,55 * A[2]C + 23,57 * BC
 \end{aligned}
 \tag{7.2}$$

Tabella 7.20: Coefficienti e relativi errori dei termini del modello

Componente	Stima del coefficiente	Errore standard
Intercept	433,99	4,44
A[1]	74,83	6,04
A[2]	-20,01	5,82
B-Temperatura	-4,79	5,06
C-Velocità	8,66	5,25
A[1]B	-28,12	7,09
A[2]B	30,42	8,84
A[1]C	8,96	6,69
A[2]C	-9,55	7,40
BC	23,57	6,78

Grafico 7.14: Superfici di risposta per l'angolo  $0^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$ ,  $90^{\circ}$  e risposta media

Si osserva dai grafici di risposta che il modulo a flessione è massimizzato quando l'angolo di riempimento è  $0^{\circ}$ . Inoltre in ogni caso si nota una lieve dipendenza della risposta dalla variazione di temperatura e di velocità, anche se considerata non significativa dal

modello. È interessante notare che si ha una sorta di punto di sella nel comportamento del modulo elastico su base media della risposta, che deriva dal fatto che le superfici di risposta hanno diversa orientazione cambiando l'angolo di stampa. Ad esempio se l'angolo di riempimento è  $0^\circ$ , per temperatura  $240^\circ\text{C}$  e velocità  $90\text{ mm/s}$  si osserva un modulo a flessione vicino al massimo della superficie di risposta, mentre se l'angolo di riempimento è  $45^\circ$ , nelle stesse condizioni di temperatura e velocità si ottiene un minimo; a  $90^\circ$  si ha una condizione intermedia.

### 7.3.3 Valutazione terza risposta

#### 7.3.3.1 Risultati sperimentali

In *Tabella 7.21* sono indicati i valori della terza risposta, ovvero il valore della resistenza all'impatto a  $23^\circ\text{C}$ , al variare delle *Run*. Le prove barrate non sono considerate nell'elaborazione del modello poiché sono state considerate *outlier* (*Run* 6 e 18).

*Tabella 7.21: Risposta 3 (resistenza all'impatto Izod a  $23^\circ\text{C}$ ) al variare dei tre parametri*

<i>Run</i>	Angolo di riempimento [ $^\circ$ ]	Temperatura [ $^\circ\text{C}$ ]	Velocità di riempimento [mm/s]	Risposta 3 $Res_{Izod}$ ( $23^\circ\text{C}$ ) [kJ/m <sup>2</sup> ]
1	45	240	30	82
2	90	240	52	60
3	90	240	90	41
4	0	260	90	79
5	90	260	90	73
6	90	260	30	<del>67</del>
7	0	250	30	72
8	0	260	90	75
9	0	240	90	75
10	45	260	30	69
11	90	260	90	71
12	0	250	30	75
13	45	250	60	74

14	0	240	53	80
15	45	240	75	71
16	45	250	90	67
17	45	250	60	73
18	0	260	30	76
19	45	250	90	74
20	90	250	30	74

### 7.3.3.2 Elaborazione del modello

Nel caso della risposta 3 il rapporto tra il massimo e il minimo valore è pari a 2, perciò non è necessario usare trasformazioni nella risposta. Successivamente si procede alla valutazione dei modelli disponibili (Tabella 7.22), tra i quali il modello 2FI sembra essere il migliore, del *Lack of Fit* (Tabella 7.23) e la somma dei quadrati di tipo I del modello sequenziale (Tabella 7.24)

Tabella 7.22: Riepilogo del fitting dei modelli disponibili

Modello	<i>p-value</i> sequenziale	<i>p-value</i> del <i>lack of fit</i>	R <sup>2</sup> corretto	R <sup>2</sup> predetto
Lineare	0,1109	0,0068	0,2380	-0,3081
2FI	<0,0001	0,9830	0,9377	0,8997
Quadratico	0,9412	0,8306	0,9186	-123,3087
Cubico	0,8306	-	0,9033	-

Tabella 7.23: Risultati del test di *Lack of Fit*

Modello	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	<i>F-value</i>	<i>p-value</i>
Lineare	769,44	8	96,18	12,17	0,0068
2FI	1,22	3	0,4052	0,0513	0,9830
Quadratico	0,4013	1	0,4013	0,0508	0,8306
Cubico	0,00	0	-	-	-
Errore puro	39,50	5	7,90	-	-

**Tabella 7.24:** Somma dei quadrati del modello sequenziale (tipo I)

<b>Modello</b>	<b>Somma dei quadrati</b>	<b>df</b>	<b>Media dei quadrati</b>	<b>F-value</b>	<b>p-value</b>
Media vs Totale	91734,72	1	91734,72	-	-
Lineare vs Media	579,34	4	144,84	2,33	0,1109
2FI vs Lineare	768,22	5	153,64	30,19	<0,0001
Quadratico vs 2FI	0,8142	2	0,4071	0,0612	0,9412
Cubico vs Quadratico	0,4013	1	0,4013	0,0508	0,8306
Residui	39,50	5	7,90	-	-
Totale	93123,00	18	5173,50	-	-

È stato dunque scelto il modello 2FI, sul quale viene effettuata l'analisi della varianza (test ANOVA) che valuta il modello nella sua interezza e i vari coefficienti (*Tabella 7.25*).

**Tabella 7.25:** Test ANOVA sul modello 2FI

<b>Modello</b>	<b>Somma dei quadrati</b>	<b>df</b>	<b>Media dei quadrati</b>	<b>F-value</b>	<b>p-value</b>
Modello	1347,56	9	149,73	29,42	<0,0001
A-Angolo	459,09	2	229,55	45,10	<0,0001
B-Temperatura	116,27	1	116,27	22,85	0,0014
C-Velocità	112,50	1	112,50	22,11	0,0015
AB	378,48	2	378,48	37,18	<0,0001
AC	186,64	2	186,64	18,34	0,0010
BC	88,54	1	88,54	17,40	0,0031
Residual	40,72	8	40,72	-	-
Lack of Fit	1,22	3	1,22	0,0513	0,9830
Pure Error	39,50	5	39,50	-	-
Cor Total	1388,28	17	1388,28	-	-

Il modello risulta significativo data la combinazione tra un elevato valore F e un basso *p-value*. Per la terza risposta, tutti i termini del modello risultano significativi. Il *Lack of Fit* è non significativo, il che è desiderabile anche se il valore del *p-value* resta comunque al di sotto del 10%. Un'ulteriore valutazione della bontà del modello si ha con altri parametri

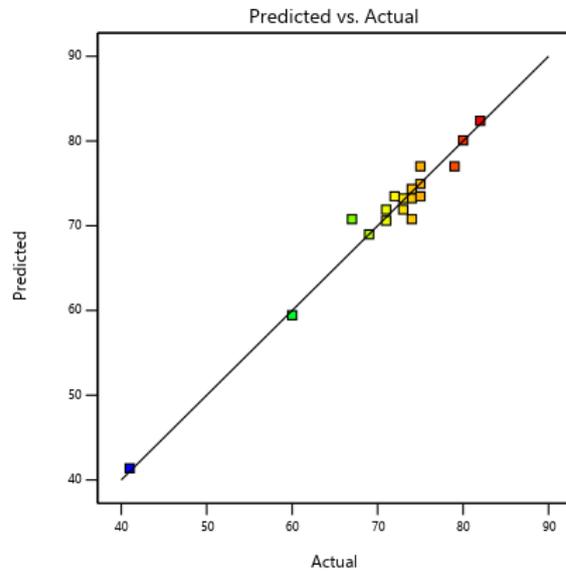
statistici significativi, indicati in *Tabella 7.26*. È necessario che  $R^2$  corretto e quello predetto abbiano valori vicini, come avviene in questo caso.

*Tabella 7.26: Riassunto parametri di valutazione di ANOVA per il modello*

<b>Deviazione standard</b>	<b>Media</b>	<b>CV%</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>R^2</math> corretto</b>	<b><math>R^2</math> predetto</b>	<b><i>Adeq Precision</i></b>
2,26	71,39	3,16	0,9707	0,9377	0,8997	24,3872

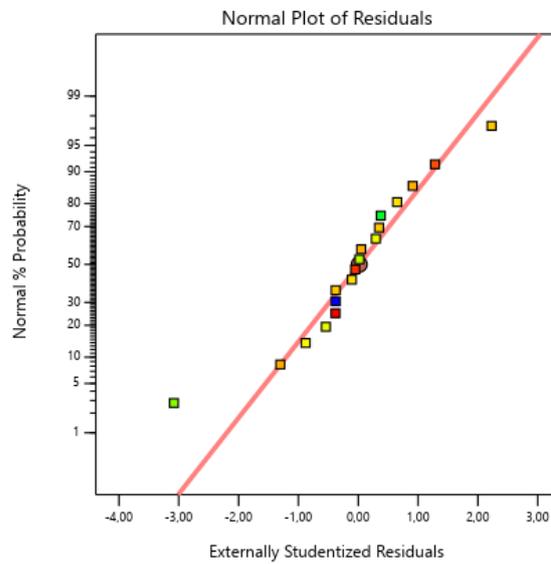
Sono presentati anche i grafici di diagnostica.

Response: Res (Izod) (23°C)  
 Color points by value:  
 Res (Izod) (23°C):  
 41 82



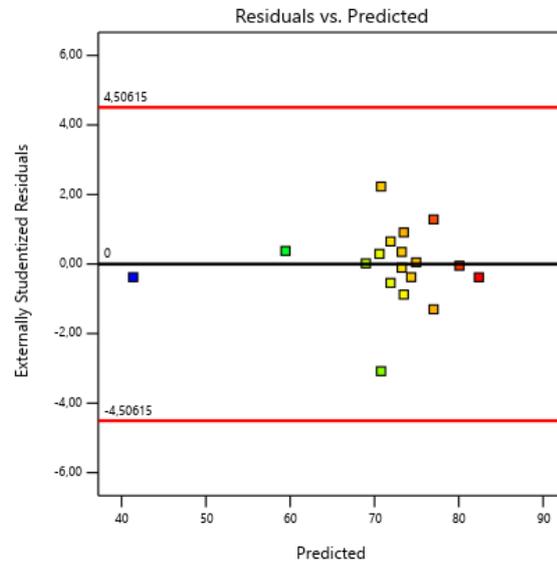
**Grafico 7.15:** Valori predetti graficati sui valori reali

Response: Res (Izod) (23°C)  
 Color points by value:  
 Res (Izod) (23°C):  
 41 82



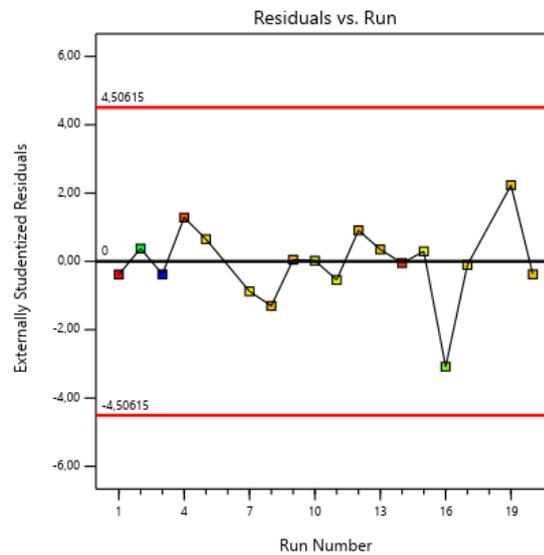
**Grafico 7.16:** Grafico della probabilità normale dei residui

Response: Res (Izod) (23°C)  
Color points by value:  
Res (Izod) (23°C):  
41 82



**Grafico 7.17:** Valori residui graficati in funzione dei valori predetti

Response: Res (Izod) (23°C)  
Color points by value:  
Res (Izod) (23°C):  
41 82



**Grafico 7.18:** Valori residui in funzione delle prove effettuate

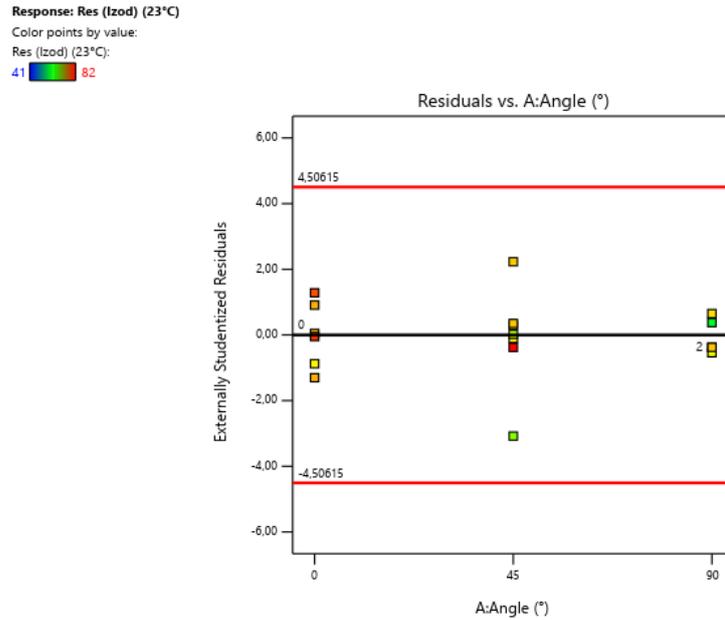


Grafico 7.19: Valori residui in funzione del fattore A (Angolo)

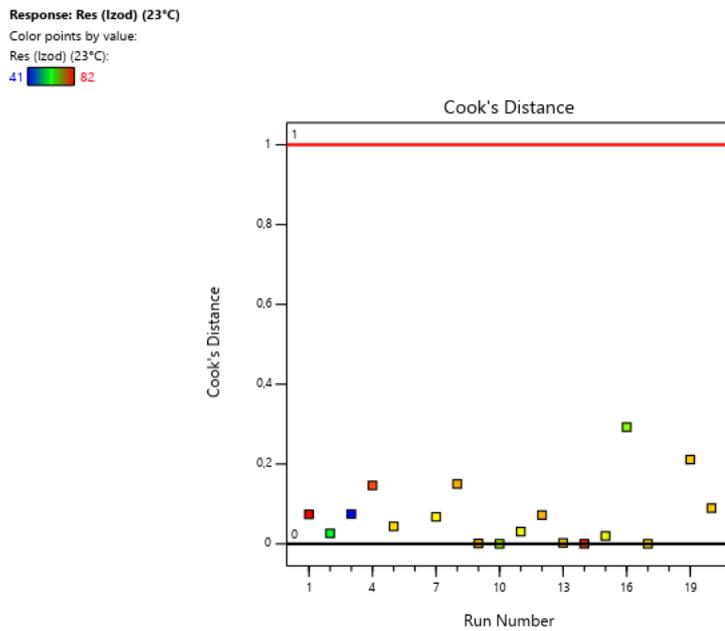


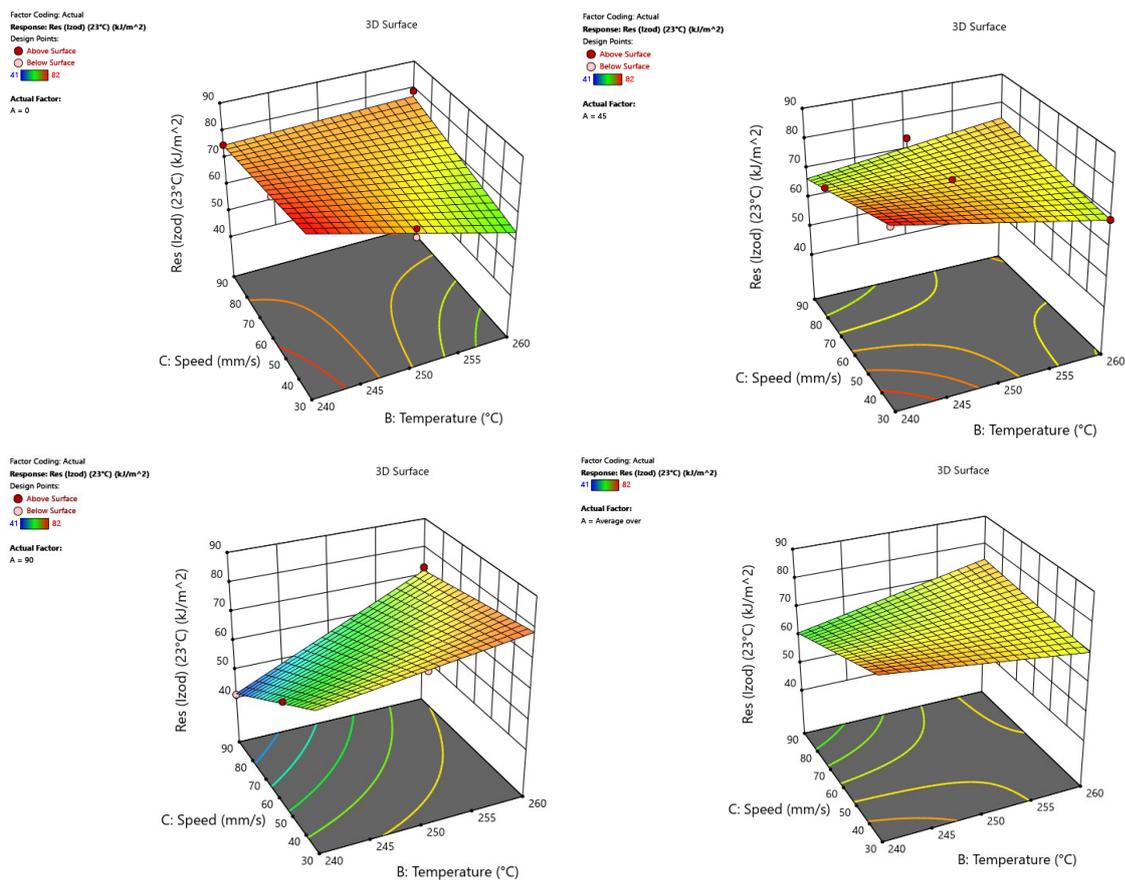
Grafico 7.20: Cook's Distance: influenza delle prove sul modello

Infine si hanno la relazione matematica che rappresenta il modello (Equazione 7.3), i relativi coefficienti (Tabella 7.27) e le superfici di risposta.

$$\begin{aligned}
 Res_{Izod} (23^{\circ}C) = & 71,15 + 3,57 * A[1] + 2,08 * A[2] + \\
 & + 1,40 * B - 3,35 * C - 5,77 * A[1] * B - 2,69 * A[2] * B + 4,60 * A[1] * C \\
 & + 0,9008 * A[2] * C + 5,41 * B * C
 \end{aligned} \tag{7.3}$$

Tabella 7.27: Coefficienti e relativi errori dei termini del modello

Componente	Stima del coefficiente	Errore standard
Intercept	71,15	0,5837
A[1]	3,57	0,7864
A[2]	2,08	0,8304
B-Temperatura	1,40	0,8060
C-Velocità	-3,35	0,6748
A[1]B	-5,77	1,12
A[2]B	-2,69	1,53
A[1]C	4,60	0,9069
A[2]C	0,9008	0,9242
BC	5,41	1,30



**Grafico 7.21:** Superfici di risposta per l'angolo di riempimento 0°, 45° e 90° e superficie di risposta media

È evidente dai grafici la variabilità della risposta al variare dei parametri di stampa.

### 7.3.3.3 Validazione del modello

Data la significatività di tutti i coefficienti del modello, in questo caso sono state realizzate due prove di validazione, indicate in *Tabella 7.28*.

*Tabella 7.28: Parametri delle prove di validazione del modello per la risposta 3*

Prova di validazione	Angolo di riempimento [°]	Temperatura [°C]	Velocità di riempimento [mm/s]
1	0	260	30
2	0	245	40

Nella *Tabella 7.29* sono indicate le risposte osservate, che vengono confrontate con i valori predetti dal modello per stabilirne la validità, ossia se rientrano nell'intervallo di confidenza del 5%, deciso inizialmente come accettabile.

*Tabella 7.29: Risposta 3 osservata nelle 2 prove di validazione, confrontata con valori e intervalli predetti dal modello*

Prova di validazione	$Res_{Izod}$ (23°C): media prevista	$Res_{Izod}$ (23°C): deviazione standard	Lim. Inf. Intervallo confidenza (95%)	$Res_{Izod}$ (23°C): valore osservato	Lim. Sup. Intervallo confidenza (95%)
1	63,7	2,3	54,6	69	72,8
2	77,9	2,3	71,8	72	133,7

Si osserva che tutti e due i valori sperimentali rientrano nell'intervallo di confidenza del 95%, perciò il modello si conferma corretto.

## 7.3.4 Valutazione quarta risposta

### 7.3.4.1 Risultati sperimentali

In *Tabella 7.30* sono indicati i valori della quarta ed ultima risposta, ovvero il valore della resistenza all'impatto Izod a -20°C. La prova barrata non è stata considerata nell'elaborazione del modello poiché considerata *outlier* (Run 10).

**Tabella 7.30:** Risposta 4 (resistenza all'impatto Izod a  $-20^{\circ}\text{C}$ ) al variare dei tre parametri

<i>Run</i>	Angolo di riempimento [ $^{\circ}$ ]	Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Velocità di riempimento [mm/s]	Risposta 4 $Res_{Izod}(-20^{\circ}\text{C})$ [kJ/m <sup>2</sup> ]
1	45	240	30	50
2	90	240	52	11
3	90	240	90	12
4	0	260	90	111
5	90	260	90	19
6	90	260	30	23
7	0	250	30	96
8	0	260	90	119
9	0	240	90	114
10	45	260	30	85
11	90	260	90	14
12	0	250	30	102
13	45	250	60	71
14	0	240	53	116
15	45	240	75	50
16	45	250	90	69
17	45	250	60	44
18	0	260	30	120
19	45	250	90	57
20	90	250	30	12

### 7.3.4.2 Elaborazione del modello

In questo caso il rapporto tra il massimo e il minimo valore della risposta è pari a 10,90 quindi va applicata una trasformazione, ed è stata scelta la radice quadrata. Nonostante dopo aver scelto il modello, il grafico di Box-Cox suggerisca di non applicare una trasformazione, con la trasformata applicata i coefficienti del modello assumono un *p-value* più basso. Segue un riepilogo dei modelli disponibili (Tabella 7.31), tra i quali il migliore sembra essere il modello lineare, dei risultati del test *Lack of Fit* (Tabella 7.32) e la somma dei quadrati di tipo I del modello sequenziale (Tabella 7.33).

Tabella 7.31: Riepilogo del fitting dei modelli disponibili

Modello	<i>p-value</i> sequenziale	<i>p-value</i> del lack of fit	R <sup>2</sup> corretto	R <sup>2</sup> predetto
Lineare	<0,0001	0,8218	0,9638	0,9504
2FI	0,7128	0,7044	0,9575	0,9183
Quadratico	0,3121	0,9137	0,9608	-16,7774
Cubico	0,9137	-	0,9471	-

Tabella 7.32: Risultati del test di Lack of Fit

Modello	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	<i>F-value</i>	<i>p-value</i>
Lineare	2,01	9	0,2236	0,5084	0,8218
2FI	0,9809	4	0,2452	0,5575	0,7044
Quadratico	0,0808	2	0,0404	0,0919	0,9137
Cubico	0,000	0	-	-	-
Errore puro	2,20	5	0,4398	-	-

Tabella 7.33: Somma dei quadrati del modello sequenziale (tipo I)

Modello	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	<i>F-value</i>	<i>p-value</i>
Media vs Totale	1060,41	1	1060,41	-	-
Lineare vs Media	145,38	4	36,34	120,82	<0,0001
2FI vs Lineare	1,03	5	0,2063	0,5839	0,7128
Quadratico vs 2FI	0,9000	2	0,4500	1,38	0,3121
Cubico vs Quadratico	0,0808	2	0,0404	0,919	0,9137
Residui	2,20	5	0,4398	-	-
Totale	1210,00	19	63,68	-	-

Date queste osservazioni è stato scelto il modello lineare, sul quale viene effettuata l'analisi della varianza (test ANOVA) (Tabella 7.34).

Tabella 7.34: Test ANOVA sul modello lineare

Modello	Somma dei quadrati	df	Media dei quadrati	<i>F-value</i>	<i>p-value</i>
Modello	145,38	4	36,34	120,82	<0,0001

A-Angolo	144,46	2	72,23	240,11	<0,0001
B-Temperatura	1,04	1	1,04	3,46	0,08442
C-Velocità	0,1445	1	0,1445	0,4804	0,4996
Residual	4,21	14	0,3008	-	-
Lack of Fit	2,01	9	0,2236	0,5084	0,8218
Pure Error	2,20	5	0,4398	-	-
Cor Total	149,59	18	-	-	-

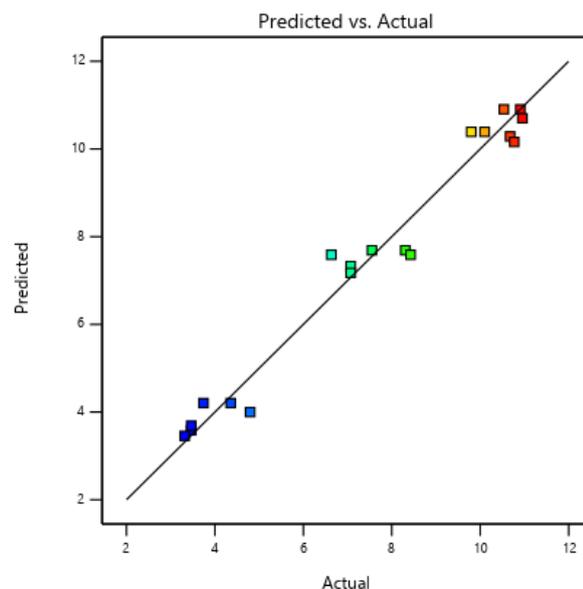
Il modello risulta significativo, mentre gli altri termini, e in particolare la velocità, assumono un *p-value* troppo elevato per essere considerati significativi. Il *Lack of Fit* è da considerarsi non significativo. In *Tabella 7.35* sono indicati i valori di *Fit Statistic*.

*Tabella 7.35: Riassunto parametri di valutazione di ANOVA per il modello*

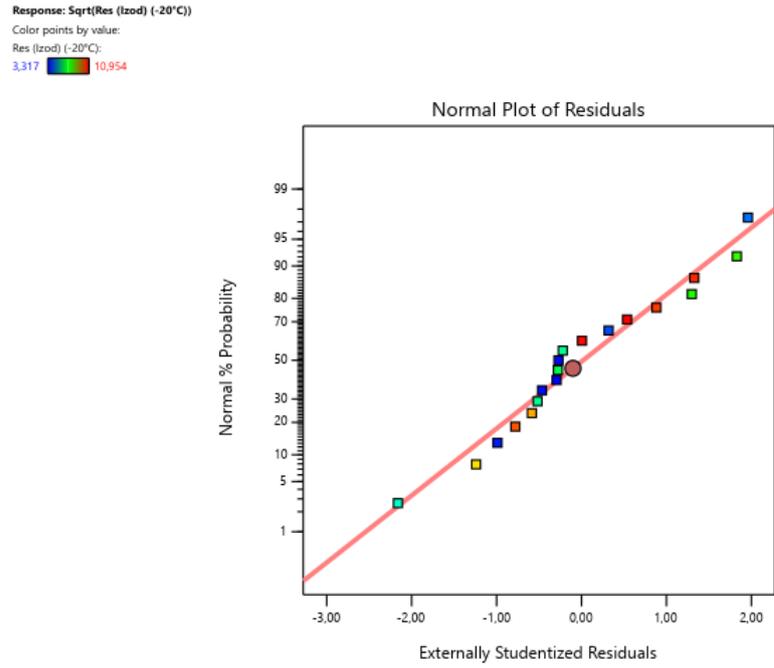
Deviazione standard	Media	CV%	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> corretto	R <sup>2</sup> predetto	Adeq Precision
0,5485	7,47	7,34	0,9718	0,9638	0,9504	26,4765

Seguono i grafici di diagnostica.

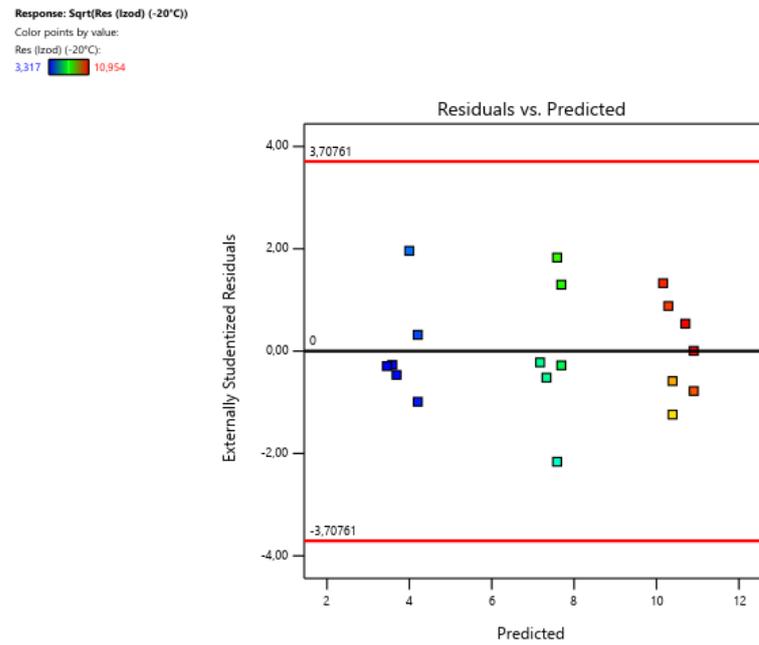
Response: Sqrt(Res (Izod) (-20°C))  
 Color points by value:  
 Res (Izod) (-20°C):  
 3,317  10,954



*Grafico 7.22: Valori predetti graficati sui valori reali*



**Grafico 7.23:** Grafico della probabilità normale dei residui



**Grafico 7.24:** Valori residui graficati in funzione dei valori predetti

Response: Sqrt(Res (Izod) (-20°C))  
 Color points by value:  
 Res (Izod) (-20°C):  
 3,317 10,954

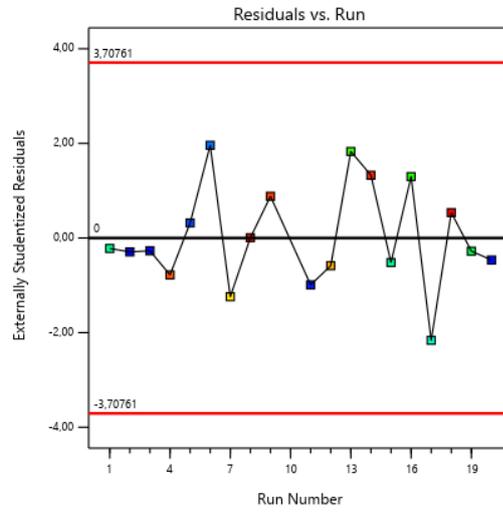


Gráfico 7.25: Valori residui in funzione delle prove effettuate

Response: Sqrt(Res (Izod) (-20°C))  
 Color points by value:  
 Res (Izod) (-20°C):  
 3,317 10,954

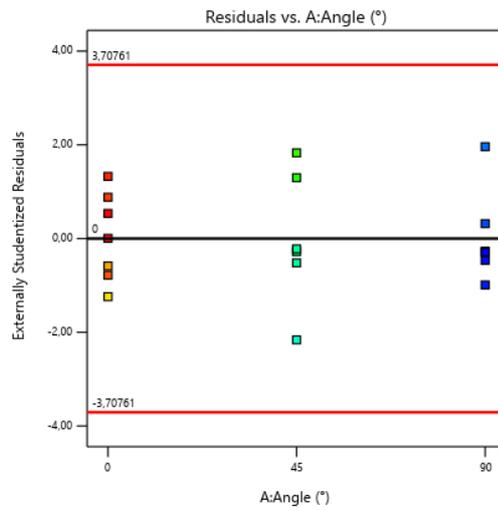


Gráfico 7.26: Valori residui in funzione del fattore A (Angolo)

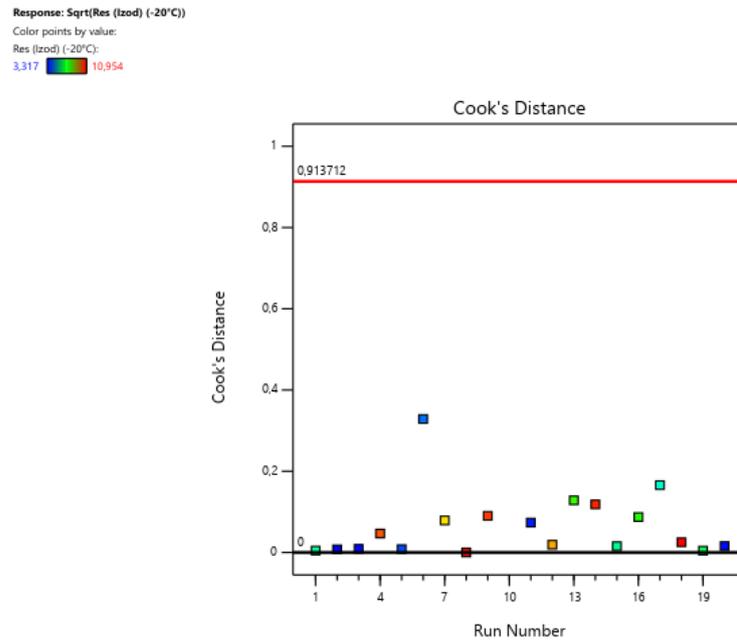


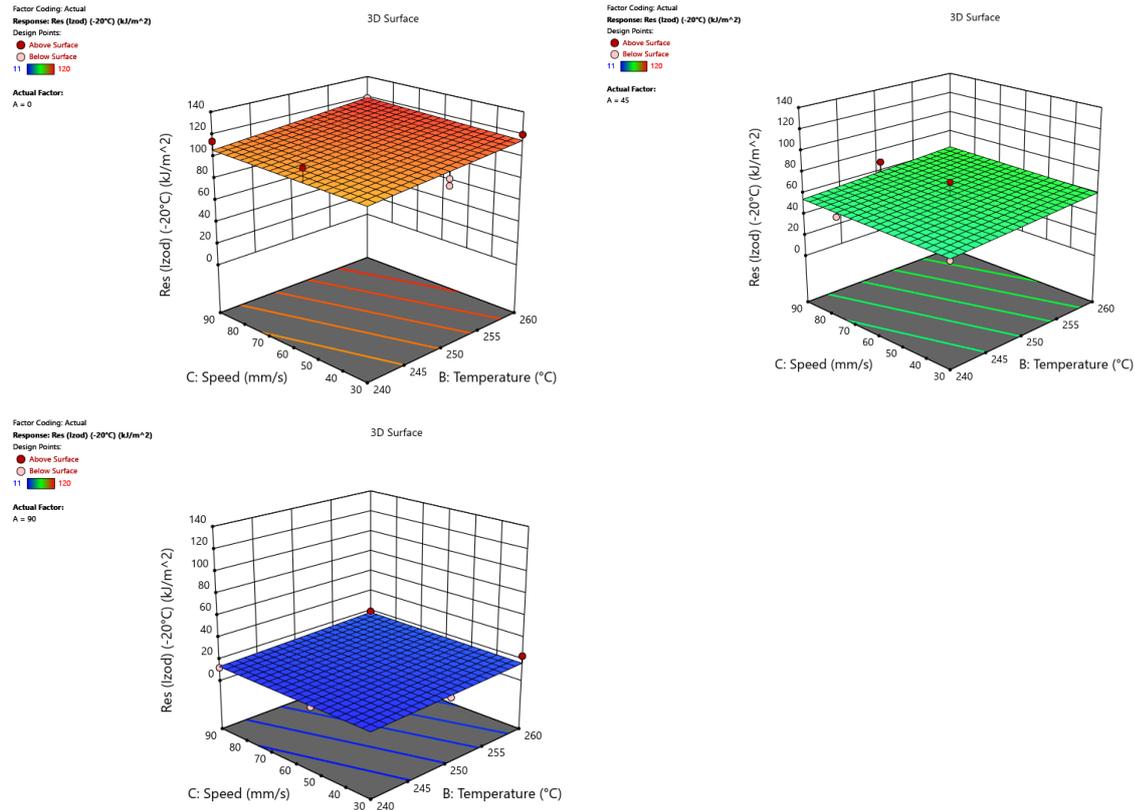
Grafico 7.27: Cook's Distance: influenza delle prove sul modello

Infine vengono prodotti la relazione matematica (Equazione 7.4), il modello con i relativi coefficienti (Tabella 7.36) e le superfici di risposta (Grafico 7.41).

$$\begin{aligned}
 \text{Sqrt}(Res_{Izod}(-20^{\circ}C)) = & 7,29 + 3,20 * A[1] + 0,2957 * A[2] + \\
 & + 0,3091 * B + 0,1026 * C
 \end{aligned}
 \tag{7.4}$$

Tabella 7.36: Coefficienti e relativi errori dei termini del modello

Componente	Stima del coefficiente	Errore standard
Intercept	7,29	0,1273
A[1]	3,20	0,1774
A[2]	0,2957	0,1903
B-Temperatura	0,3091	0,1663
C-Velocità	0,1026	0,1481



**Grafico 7.28:** Superfici di risposta per l'angolo 0°, 45° e 90°

Si osserva dai grafici di risposta che il valore di resistenza all'impatto a -20°C è poco dipendente dai parametri di temperatura e velocità, mentre varia significativamente a seconda dell'angolo di riempimento. In particolare assume valori più elevati se l'angolo è 0°.

## 7.4 Analisi dei campioni

Al fine di valutare l'effetto della stampa 3D sulle caratteristiche fisico-chimiche del materiale, sono state effettuate diverse analisi sui campioni ottenuti mediante tale processo. In primo luogo, la *Tabella 7.37* mostra l'ottenimento di un buon valore medio della densità dei campioni stampati 3D, comparabile con quella dei campioni stampati ad iniezione.

**Tabella 7.37:** Confronto densità TPU stampato ad iniezione e 3D

<b>Materiale</b>	<b>Densità [g/cm<sup>3</sup>]</b>
TPU STAMPATO A INIEZIONE	1,23 ± 0,01
TPU STAMPATO 3D	1,19 ± 0,03

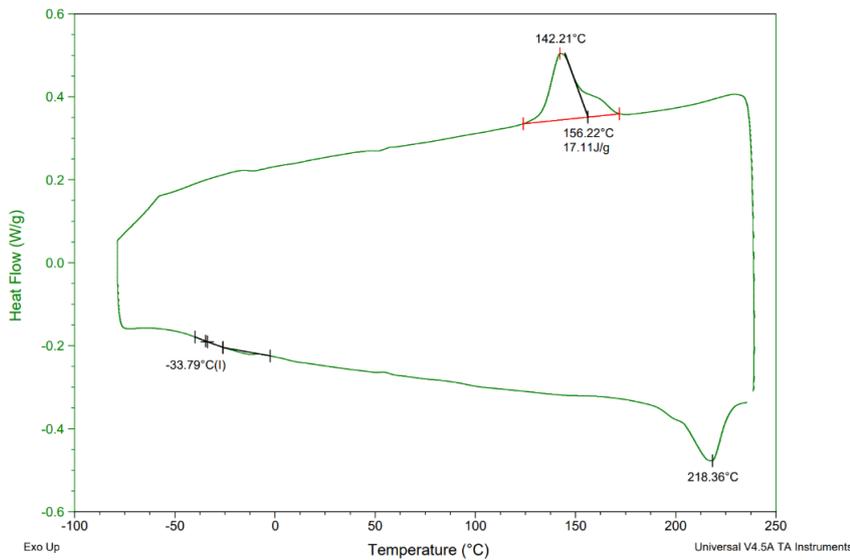
### 7.4.1 Caratterizzazione termica

In *Figura 7.17* è rappresentata la curva DSC di un campione in TPU che ha subito il processo di stampa 3D a 260°C mentre in *Figura 7.18* quella di un campione in TPU puro stampato ad iniezione. In *Tabella 7.44* sono riportati i valori estrapolati dall'analisi DSC del TPU puro e stampato ad iniezione per un confronto con quelli del campione stampato 3D.

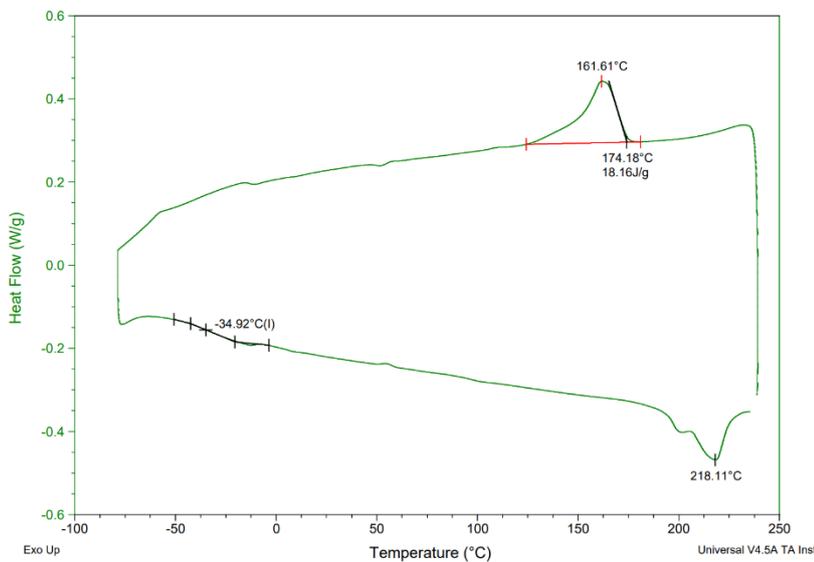
**Tabella 7.38:** Confronto valori caratteristici DSC

<b>Materiale</b>	<b>T<sub>m</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>c</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>g</sub> [°C]</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> [J/g]</b>
TPU PURO	215,11	158,04	-31,00	16,59
TPU STAMPATO A INIEZIONE	218,11	161,61	-34,92	18,16
TPU STAMPATO 3D	218,36	142,21	-33,79	17,11

Dall'analisi di tali valori si nota un leggero abbassamento della  $T_g$  del TPU stampato sia ad iniezione che 3D rispetto a quella del TPU puro e ciò può evidenziare una leggera flessibilizzazione del materiale. L'abbassamento del picco massimo della temperatura di cristallizzazione, associato a una forma irregolare del corrispondente picco, è sintomo di un riarrangiamento strutturale associabile alla formazione di due fasi cristalline differenti. Va tuttavia osservato che il calore di cristallizzazione misurato risulta in linea con quello del materiale da stampaggio ad iniezione e meno di errori di integrazione sulla linea di base del segnale termico. Ne consegue che, in relazione alla diversa modalità di lavorazione del materiale, non sembrano esserci modifiche sostanziali del grado di cristallinità del materiale. In generale la  $T_g$  varia con la storia termica subita dal materiale, oltre che con il grado di polimerizzazione e dalla distribuzione dei pesi molecolari.



**Figura 7.17:** Curva DSC del TPU stampato 3D a 260°C



**Figura 7.18:** Curva DSC del TPU stampato ad iniezione

## 7.4.2 Caratterizzazione reologica

Per determinare la variazione di viscosità indotta dai vari processi di manifattura, è stato caratterizzato attraverso la misura del MFI, il comportamento reologico del TPU, processato con stampa 3D a 260°C. I risultati sono messi a confronto con i valori ottenuti per il TPU puro e per il TPU puro e additivato stampati ad iniezione. Le condizioni di misura sono state mantenute costanti per i due campioni, facendo riferimento a quelle

indicate in letteratura, ovvero 215°C e peso applicato di 5kg per 30 s. Prima di procedere alla misura del MFI i campioni sono stati essiccati per 3h a 80°C. I risultati sono esposti in *Tabella 7.39* come media aritmetica di diverse prove.

**Tabella 7.39:** MFI del TPU puro, stampato ad iniezione e 3D ed additivato

MATERIALE	MFI [g/10min]
TPU PURO	37,64 ± 0,02
TPU PURO STAMPATO AD INIEZIONE	60,85 ± 0,11
TPU ADDITIVATO STAMPATO AD INIEZIONE*	70,43 ± 0,10
TPU STAMPATO 3D	67,56 ± 0,10

\*Il TPU considerato è additivato con il 3% di Elvaloy 12024

Si osserva che il processo di stampa 3D e l'additivazione hanno provocato un notevole aumento del MFI, e ciò è attribuibile al fatto che il polimero ha subito due processi (estrusione e stampaggio), che ne hanno ridotto la viscosità (si osserva dunque meno resistenza allo scorrimento). Il TPU stampato ad iniezione ha invece un MFI intermedio avendo subito un solo processo di formatura.

### 7.4.3 Spettroscopia infrarossa

Per esaminare l'eventuale degradazione del materiale processato con stampa 3D, è stato inoltre eseguito lo spettro IR di un campione processato ad una temperatura di 260°C. Confrontando il suo spettro con quello del TPU puro (*Figura 7.19*), non si osservano cambiamenti significativi dopo la lavorazione del polimero con stampa 3D, se non la scomparsa dei picchi relativi ai lubrificanti/distaccanti (1636, 3301 cm<sup>-1</sup>).

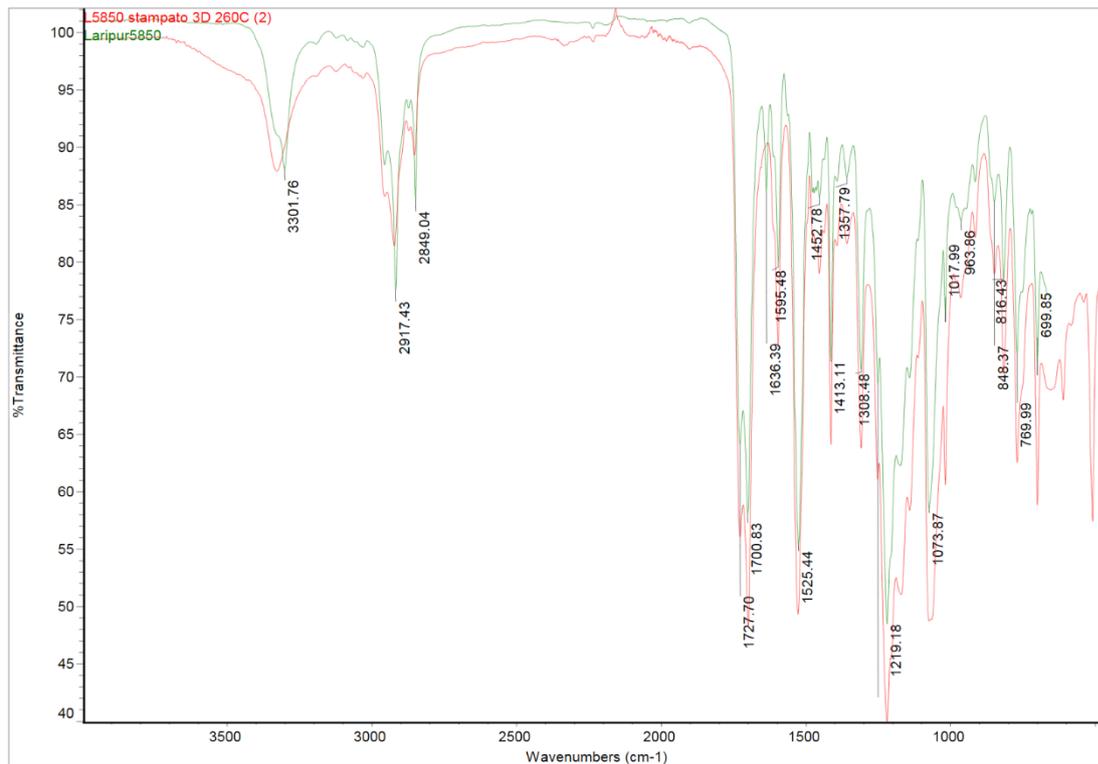


Figura 7.19: Spettri FTIR del TPU puro e stampato 3D a temperatura di stampa di 260°C

#### 7.4.4 Osservazioni su campioni stampati a 45°

Dall'analisi dei risultati ottenuti, è stato notato un comportamento non coerente dei provini stampati con un angolo di riempimento di 45° e testati alla resistenza all'impatto con metodo Izod a -20°C. Nello specifico le prove non risultano avere un trend stabile, o quantomeno prevedibile, ma piuttosto l'esito appare del tutto casuale e ciò è evidenziato dall'elevato valore di deviazione standard.

Per confronto sono stati stampati dei campioni alle medesime condizioni di temperatura di ugello e velocità di riempimento delle *Run* su cui è stato osservato tale fenomeno, e sono stati testati con metodo Izod senza intaglio (Tabella 7.40). A scopo di confronto sono indicati anche i valori ottenuti in caso di non rottura dei campioni.

**Tabella 7.40:** Confronto risultati resistenza all'impatto Izod a  $-20^{\circ}\text{C}$  con e senza intaglio campioni stampati con angolo di riempimento di  $45^{\circ}$

<b>Run</b>	<b>Condizioni di stampa</b>	<b>Res<sub>Izod</sub> (<math>-20^{\circ}\text{C}</math>) con intaglio [kJ/m<sup>2</sup>]</b>	<b>Res<sub>Izod</sub> (<math>-20^{\circ}\text{C}</math>) senza intaglio [kJ/m<sup>2</sup>]</b>
1	240°C-30mm/s	50 ± 36 C	175 ± 1 N
10	260°C-30mm/s	85 ± 48 P	117 ± 8 N
15	260°C-75mm/s	50 ± 31 C	126 ± 2 N
16	250°C-90mm/s	69 ± 36 P	116 ± 13 N
17	250°C-60mm/s	25 ± 12 C	169 ± 2 N

A titolo di esempio sono indicati in *Tabella 7.41* i dati delle prove di *Run 17*. Per il calcolo della resistenza media la prova 17.2 è stata considerata *outlier*.

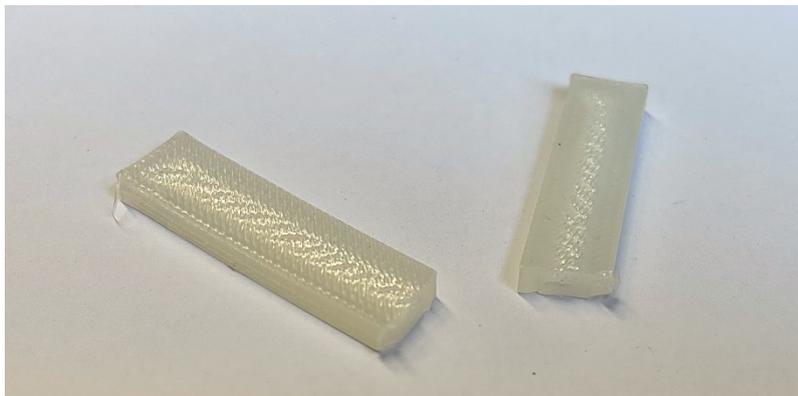
In *Figura 7.20* sono raffigurati i campioni che sono stati sottoposti alla prova con intaglio e senza, con le stesse condizioni della *Run*. Il campione senza intaglio non ha subito frattura. Come si osserva dalla *Figura 7.21* la cricatura non segue le fibre del campione a  $45^{\circ}$ , ma piuttosto queste vengono rotte di netto. Quando invece la cricca segue la fibra, si assiste ad una maggiore resistenza all'impatto del campione, che infatti non si rompe.

**Tabella 7.41:** Risultati prove di resistenza all'impatto Izod a  $-20^{\circ}\text{C}$  della *Run 17*

<b>Campione</b>	<b>h [mm]</b>	<b>s [mm]</b>	<b>Res<sub>Izod</sub> (<math>-20^{\circ}\text{C}</math>) [kJ/m<sup>2</sup>]</b>	<b>Rottura</b>
17.2	3,8	9,8	101,32	P
17.3	3,8	9,8	13,16	C
17.6	3,8	9,8	26,45	C
17.7	3,8	9,8	36,41	H



**Figura 7.20:** Campioni Run 17 a confronto con un campione non intagliato



**Figura 7.21:** Particolare di superficie di frattura di un campione

## 7.5 Stampa 3D di gambetti

A titolo di esempio sono riportate di seguito le foto di alcuni gambetti stampati con tecnologia FDM da un'azienda partner a monte di questo progetto. I campioni in *Figura 7.22* sono in PA12 (Grilamid L20AH), PP/SEBS (Marfran 2330) e TPU (Laripur 5850). In *Figura 7.23* è distinguibile un gambetto stampato ad iniezione (in nero), a confronto con uno stampato 3D e in *Figura 7.24* è raffigurato il gambetto stampato in TPU. Su tali

campioni si sono osservate numerose imperfezioni geometriche ed estetiche, nonché un riempimento disomogeneo per la presenza di vuoti e una elevata rigidezza.

In *Tabella 7.42* sono elencate le condizioni di stampa utilizzate per i gambetti.

Infine in *Figura 7.25* si ha l'anteprima di stampa del gambetto riprodotta dal software di progettazione, da cui è possibile apprezzare la direzione di stampa e il sistema di supporto del componente.

*Tabella 7.42: Parametri di stampa dei gambetti*

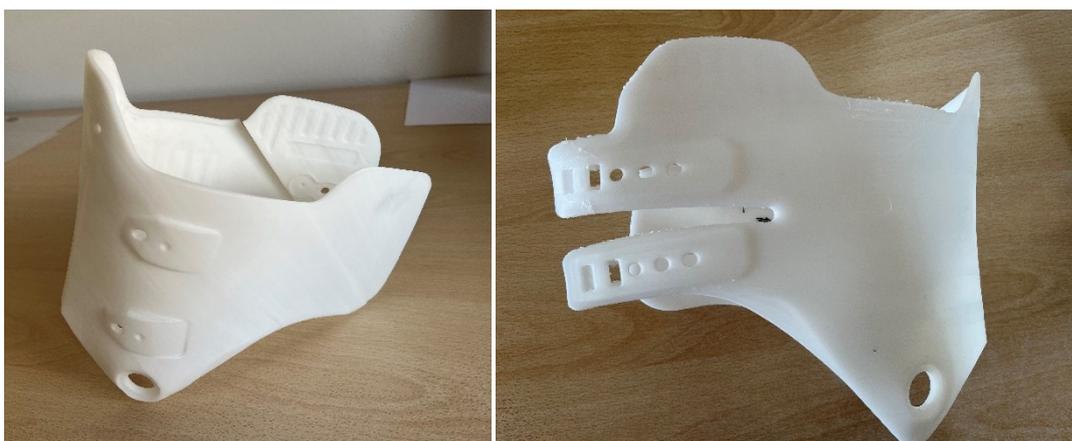
<b>Parametri</b>	<b>PP/SEBS</b>	<b>PA12</b>	<b>TPU</b>
Temperatura di stampa [°C]	240	250	240
Temperatura piano [°C]	40	100	40
Velocità [mm/s]	50	35	25
Altezza <i>layer</i> [mm]	0,18	0,22	0,25
Tempo di stampa [h]	44	49	52



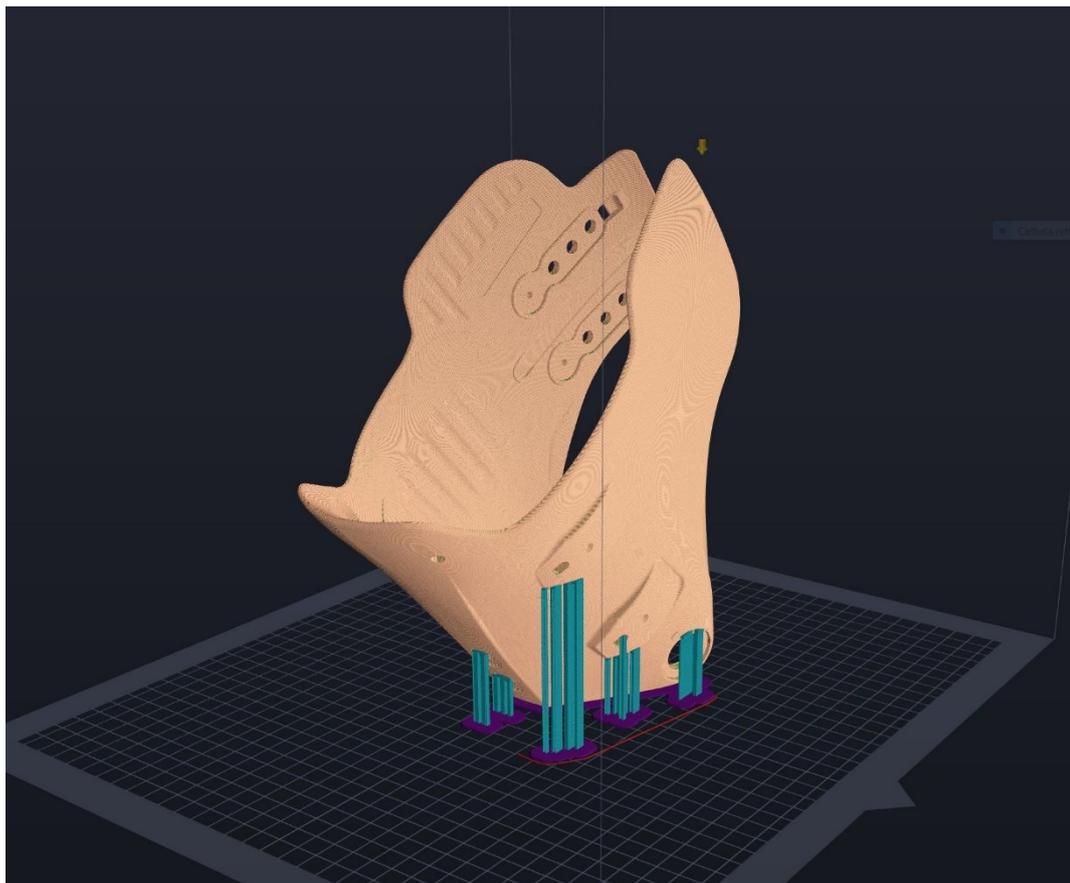
*Figura 7.22: Gambetti stampati 3D*



*Figura 7.23: Gabetti stampati ad iniezione (nero) e 3D (bianco) a confronto*



*Figura 7.24: Particolari di gambetto in TPU*



*Figura 7.25: Rappresentazione del modello per l'anteprima di stampa 3D*



# Conclusioni

I polimeri sono materiali che occupano una posizione predominante nel settore sportivo e ciò è attribuito principalmente alla combinazione di tre fattori: leggerezza, prestazioni e comfort. La ricerca di prestazioni sempre più elevate in tale contesto non è dovuta solamente all'evoluzione del design ma anche al continuo progresso dei materiali utilizzati nella produzione delle attrezzature. Per quanto concerne lo scarpone da sci è noto che l'uso di materiali molto rigidi può fornire una flessione meno progressiva e un ritorno elastico troppo rapido. La loro scelta, inoltre, deve essere eseguita anche tenendo conto dell'aumento della rigidità a basse temperature, in quanto una minore sensibilità verso tale comportamento permette di sciare nelle stesse modalità in condizioni climatiche diverse. La rapida evoluzione degli scarponi da sci negli ultimi anni, sia nell'uso di nuovi materiali che di nuovi design, ha reso indispensabile lo sviluppo e l'ottimizzazione di nuovi processi di prototipazione. L'*Additive Manufacturing* rappresenta una soluzione tecnologica innovativa le cui potenzialità possono essere in grado di rispondere a tali esigenze grazie alla capacità di realizzare rapidamente strutture complesse e personalizzate.

In questo contesto si inserisce il progetto SAFE (*Smart creAtivity for saFety and rEstart*) della regione Veneto, che vede coinvolte diverse realtà industriali del territorio e da cui muovono le premesse del presente studio. L'obiettivo di tale progetto è quello di promuovere la trasformazione dei sistemi delle aziende coinvolte da un approccio tradizionale ad un approccio virtuale attraverso una metodica di lavoro ottimizzata, in grado di garantire condizioni di resilienza delle attività produttive anche in contesti difficili come quello pandemico. Nello specifico le attività condotte in questo studio hanno indagato la possibilità di applicare la tecnologia FDM (*Fused Deposition Modeling*) di stampa 3D ai materiali utilizzati nel settore *sportsystem*, con uno specifico focus sui polimeri impiegati nella realizzazione della componente del gambetto dello scarpone da sci.

A seguito di una selezione di materiali idonei alla realizzazione del gambetto, lo studio ha condotto un'ottimizzazione su due fronti, ovvero l'ottimizzazione delle proprietà fornite dai materiali, tramite la realizzazione di *blend* con additivi, e l'ottimizzazione del processo di stampa 3D, attraverso la modifica dei parametri del processo stesso. Entrambe le ottimizzazioni hanno avuto come fine ultimo il raggiungimento dei requisiti tecnici richiesti al componente e nel dettaglio il mantenimento della rigidità flessionale e un incremento della resistenza all'impatto, entrambi nel range di temperature di utilizzo dello

scarpone, considerando anche le basse temperature a cui può essere sottoposto il componente durante il suo utilizzo. Tali proprietà risultano infatti essere inferiori nel caso di componenti stampati con tecnologia 3D rispetto a quelli realizzati con metodi tradizionali di stampaggio ad iniezione, limitando l'ambito di applicazione della tecnologia nel contesto della prototipazione rapida.

La selezione dei materiali ha individuato tre polimeri più comunemente usati in commercio poiché in grado di rispondere alle esigenze di performance del prodotto; questi sono il polipropilene (PP), la poliammide 12 (PA12) ed il poliuretano termoplastico (TPU). Tali materiali risultano avere proprietà diverse che soddisfano i diversi requisiti di utenza, i quali dipendono dal tipo di disciplina sciistica e dal livello dello sciatore. Per l'ottimizzazione dei materiali, ciascuno di essi è stato miscelato con diversi additivi compatibili con la matrice, allo scopo di incrementare la resistenza all'impatto mantenendo un giusto livello di flessibilità. Nello specifico i *blend* selezionati sono PP/SEBS additivato con 5% di SEBS-g-MAH, il TPU con il 3% di E/VA/CO e la PA12 additivata con il 3% di MBS. Le prove termiche successivamente condotte hanno confermato un abbassamento della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) dei *blend* che è associata ad una maggiore duttilità degli stessi rispetto al materiale puro.

Una volta individuata la composizione ottimale, si è rivolta l'attenzione all'ottimizzazione del processo di stampa 3D. Sono state effettuate delle prove preliminari sui tre polimeri per conoscere la finestra di lavorabilità di ognuno, individuando il TPU come il materiale con un range di variabilità dei parametri di stampa. Per il TPU è stato successivamente condotto quindi uno studio più approfondito sull'influenza dei parametri di stampa sulle proprietà di campioni standard, con il supporto di un metodo statistico (DoE – *Design of experiment*). Mediante tale metodo è stata analizzata nel dettaglio l'influenza della temperatura dell'ugello, dell'angolo e della velocità di riempimento dei campioni su quattro diverse risposte: la resistenza all'impatto Izod e il modulo a flessione, valutate sia a 23°C che a -20°C. A seguito dell'elaborazione statistica delle risposte, è emerso che nella maggior parte dei casi l'angolo risulta essere il parametro più influente, mentre velocità e temperatura hanno un impatto più trascurabile sulle proprietà di interesse. Nel caso della resistenza all'impatto Izod a 23°C, unico modello che risulta significativo e validato, si registra invece una certa dipendenza anche da tali variabili, risultando massimizzata nelle condizioni di angolo di riempimento di 0° e per valori di velocità e temperatura rispettivamente di 30mm/s e 240°C. Grazie al modello sulla resistenza all'impatto Izod a 23°C è stato osservato che è possibile raggiungere pari prestazioni rispetto ai materiali stampati ad iniezione posizionandosi su una combinazione ottimale dei parametri di stampaggio 3D.

Uno sviluppo necessario, a partire da questo studio, è l'ottimizzazione del processo di stampa 3D per la formazione di componenti più complesse rispetto ai campioni standard

destinati alla caratterizzazione meccanica. Risulta quindi interessante capire se i risultati ottenuti siano trasferibili dai campioni standard analizzati ai componenti, come nel caso del gambetto. Il processo di stampaggio 3D, mediante tecnologia FDM, di un gambetto ha richiesto infatti circa 50h, un tempo quindi elevato per una tecnologia che, sebbene sia molto flessibile, ha come primo obiettivo la riduzione dei tempi di prototipazione. Potendo invece correlare il comportamento dei provini standard a quello del gambetto, si potrà effettuare l'ottimizzazione delle proprietà agendo sui provini standard, che al contrario richiedono tempi di produzione molto inferiori.

È stato osservato che, sebbene ottimizzato, il processo additivo presenta in ogni caso alcune criticità comuni, che abbassano la resistenza del manufatto stampato, quali per esempio la qualità del legame interfacciale tra strati successivi di materiale, la formazione di vuoti che genera maggiore porosità ed il comportamento anisotropo, che si traduce in un comportamento meccanico diverso in funzione dell'angolo di riempimento. Ottimizzati quindi i parametri modificabili del processo di stampa 3D su componenti complessi, dev'essere valutato se il gap di proprietà tra manufatti stampati ad iniezione e stampati 3D sia ancora presente: in questo caso si potrà agire sulla modifica del materiale, grazie all'ottimizzazione con additivi presentata nella prima fase di questo progetto.



# Nomenclatura

$\Delta G_{mix}$	=	Energia libera di mescolamento per unità di volume [J]
$\Delta H_{mix}$	=	Entalpia di mescolamento [J/K]
$\Delta S_{mix}$	=	Entropia di mescolamento [J/K]
$\Delta S_c$	=	Entropia di mescolamento combinatoria [J/K]
$\Delta S_r$	=	Entropia di mescolamento residua [J/K]
$V$	=	Volume totale [m <sup>3</sup> ]
$\varphi_i$	=	Frazione volumetrica del componente i [-]
$V_i$	=	Volume molare della catena polimerica i [m <sup>3</sup> /mol]
$V_r$	=	Volume molare di uno specifico segmento [m <sup>3</sup> /mol]
$\chi_{12}$	=	Parametro di interazione di Flory-Huggins [-]
$h$	=	Costante di Plank [Js]
$\lambda$	=	Lunghezza d'onda [m]
$\nu$	=	Frequenza [s <sup>-1</sup> ]
$\eta$	=	Viscosità Newtoniana o apparente (Cap. 5)
$\sigma$	=	Sforzo [N/m <sup>2</sup> ]
$\tau$	=	Sforzo di taglio applicato [N/m <sup>2</sup> ]
$\varepsilon$	=	Deformazione [-]
$F$	=	Forza applicata [N]
$A$	=	Area sezione trasversale [m <sup>2</sup> ]
$L$	=	Lunghezza del campione [mm]
$w$	=	Spessore del campione [mm]
$d$	=	Larghezza del campione [mm]
$E$	=	Modulo elastico o di Young [N/m <sup>2</sup> ]
$E_f$	=	Modulo a flessione [Mpa]
$E(y)$	=	Risposta attesa
$y$	=	Risposta (Cap.2)
$\eta$	=	Superficie di risposta (Cap. 3)
$L$	=	Lunghezza [mm] (Cap.5)
$D$	=	Diametro [mm] (Cap. 5)
$H$	=	Profondità [mm] (Cap. 5)
$\delta$	=	Angolo di sfasamento (rad)
MFI	=	Indice di viscosità del fuso ( <i>Melt Flow Index</i> – kJ/m <sup>2</sup> )
HDT	=	Temperatura di deflessione sotto carico ( <i>Heat deflection temperature</i> - °C)
$T_g$	=	Temperatura di transizione vetrosa (°C)
$T_c$	=	Temperatura di cristallizzazione
$T_m$	=	Temperatura di fusione
$\Delta H_m$	=	Entalpia di fusione [J/g]
$\Delta H_c$	=	Entalpia di cristallizzazione [J/g]
$X_c$	=	Grado di cristallinità
$\Delta c_p$	=	Variazione calore specifico [J/g°C]
Rcn	=	Resistenza all'impatto [kJ/mm <sup>2</sup> ]
$E_c$	=	Energia [J]

---

h	=	Spessore campione [mm]
bn	=	Larghezza campione [mm]
F	=	Forza [N]
Res	=	Resistenza all'impatto [kJ/m <sup>2</sup> ]
p	=	Pressione [bar]
T	=	Temperatura [°C]

## Acronimi

AM	=	<i>Additive Manufacturing</i>
FDM	=	<i>Fused Deposition Modeling</i>
PLA	=	Acido polilattico
PA	=	Poliammide
TPU	=	Poliuretano Termoplastico
PP	=	Polipropilene
ABS	=	Acrilonitrile butadiene stirene
TPE	=	Elastomero termoplastico
MDI	=	Diisocianato di metilendifenile
SEBS	=	Stirene-etilene-butadiene-stirene
SBR	=	Copolimero a blocchi stirene-butadiene
HD	=	Hard Segment
SS	=	Soft Segment
PMMA	=	Polimetilmetacrilato
E/VA/CO	=	Etilen/vinil acetato/monossido di carbonio
EA	=	Copolimero a base etilene acrilato
EMAc	=	Copolimero di etilene e metil-acrilato
MBS	=	Stirene metacrilato butacrilato
TPV	=	Termoplastico vulcanizzato
TPC	=	Copoliestere Termoplastico
TPO	=	Olefine termoplastiche
PEBA	=	Ammide a blocchi di polietere
PE-MD	=	Poliestere a media densità
SBS	=	Stirene butadiene stirene
EMA	=	Etil metil acrilato
E-MA-GMA	=	Etilene metilacrilato glicidilmetacrilato
Rh	=	Relative Humidity
ATR	=	Riflettanza totale attenuata
IR	=	Infrarossi
RSM	=	Metodo delle superfici di risposta ( <i>Responce surface methodology</i> )
LCST	=	<i>Lower Critical Solution Temperature</i>
UCST	=	<i>Upper Critical Solution Temperature</i>
FT-IR	=	Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier
DSC	=	Calorimetria a Scansione Differenziale ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
TGA	=	Analisi Termogravimetrica ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
ANOVA	=	Analisi della varianza ( <i>Analysis of Variance</i> )
DoE	=	<i>Design of Experiment</i>



# Riferimenti bibliografici

- [1] “Bando per il sostegno a progetti di Ricerca e Sviluppo realizzati dalle Reti Innovative Regionali e dai Distretti Industriali.”
- [2] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, and D. Hui, “Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 143. Elsevier Ltd, pp. 172–196, Jun. 15, 2018. doi: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- [3] M. Kajtaz, A. Subic, M. Brandt, and M. Leary, “Three-dimensional printing of sports equipment,” in *Materials in Sports Equipment*, Elsevier, 2019, pp. 161–198. doi: 10.1016/B978-0-08-102582-6.00005-8.
- [4] M. Bertolino, D. Battegazzore, R. Arrigo, and A. Frache, “Designing 3D printable polypropylene: Material and process optimisation through rheology,” *Addit Manuf*, vol. 40, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.101944.
- [5] R. B. Kristiawan, F. Imaduddin, D. Ariawan, Ubaidillah, and Z. Arifin, “A review on the fused deposition modeling (FDM) 3D printing: Filament processing, materials, and printing parameters,” *Open Engineering*, vol. 11, no. 1. De Gruyter Open Ltd, pp. 639–649, Jan. 01, 2021. doi: 10.1515/eng-2021-0063.
- [6] M. Kam, A. İpekçi, and Ö. Şengül, “Investigation of the effect of FDM process parameters on mechanical properties of 3D printed PA12 samples using Taguchi method,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 36, no. 1, pp. 307–325, Jan. 2023, doi: 10.1177/08927057211006459.
- [7] L. Wang and D. J. Gardner, “Effect of fused layer modeling (FLM) processing parameters on impact strength of cellular polypropylene,” *Polymer (Guildf)*, vol. 113, pp. 74–80, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2017.02.055.
- [8] L. Wang, J. E. Sanders, D. J. Gardner, and Y. Han, “Effect of fused deposition modeling process parameters on the mechanical properties of a filled polypropylene,” *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 3, no. 4, pp. 205–214, Dec. 2018, doi: 10.1007/s40964-018-0053-3.
- [9] N. Maguluri, G. Suresh, and S. R. Guntur, “Effect of printing parameters on the hardness of 3D printed poly-lactic acid parts using DOE approach,” *IOP Conf Ser*

- Mater Sci Eng*, vol. 1248, no. 1, p. 012004, Jul. 2022, doi: 10.1088/1757-899x/1248/1/012004.
- [10] D. Popescu, A. Zapciu, C. Amza, F. Baciuc, and R. Marinescu, “FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review,” *Polym Test*, vol. 69, pp. 157–166, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.05.020.
- [11] M. Kam, A. İpekçi, and Ö. Şengül, “Investigation of the effect of FDM process parameters on mechanical properties of 3D printed PA12 samples using Taguchi method,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 36, no. 1, pp. 307–325, Jan. 2023, doi: 10.1177/08927057211006459.
- [12] R. Sharma, R. Singh, R. Penna, and F. Fraternali, “Investigations for mechanical properties of Hap, PVC and PP based 3D porous structures obtained through biocompatible FDM filaments,” *Compos B Eng*, vol. 132, pp. 237–243, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.08.021.
- [13] A. A. Samy *et al.*, “Influence of Raster Pattern on Residual Stress and Part Distortion in FDM of Semi-Crystalline Polymers: A Simulation Study,” *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 13, Jul. 2022, doi: 10.3390/polym14132746.
- [14] C. K. Basavaraj and M. Vishwas, “Studies on Effect of Fused Deposition Modelling Process Parameters on Ultimate Tensile Strength and Dimensional Accuracy of Nylon,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Oct. 2016, vol. 149, no. 1. doi: 10.1088/1757-899X/149/1/012035.
- [15] S. S. Banerjee, S. Burbine, N. K. Shivaprakash, and J. Mead, “3D-printable PP/SEBS thermoplastic elastomeric blends: Preparation and properties,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 2, Feb. 2019, doi: 10.3390/polym11020347.
- [16] M. Colonna *et al.*, “A Novel Approach for a Faster Prototyping of Winter Sport Equipment Using Digital Image Correlation and 3D Printing,” Jun. 2020, p. 125. doi: 10.3390/proceedings2020049125.
- [17] M. Colonna, M. Nicotra, and M. Moncalero, “Materials, designs and standards used in ski-boots for alpine skiing,” *Sports*, vol. 1, no. 4. MDPI, pp. 78–113, Dec. 01, 2013. doi: 10.3390/sports1040078.
- [18] Silvia Zanatta, “Studio dei materiali tradizionali per scarponi da sci.”
- [19] “[https://www.fischersports.com/it\\_it/rc4-podium-rd-150-2221](https://www.fischersports.com/it_it/rc4-podium-rd-150-2221).”

- [20] “<https://www.windform.com/it/case-studies/prototipazione-scarponi-sci-materiale-composito-stampa-3d/>.”
- [21] “<https://www.3dnatives.com/en/3dstartup-tailored-fits060820184/>.”
- [22] Carlo Boaretti, “SVILUPPO DI BLEND POLIMERICI PER IL MIGLIORAMENTO DELLE PROPRIETA' BARRIERA DI POLIMERI PER IL PACKAGING ALIMENTARE.”
- [23] Silvia Zanatta, “RICICLO MECCANICO DI MISCELE DI PC/ABS DA SCARTI POST-INDUSTRIALI NELL'OTTICA DELL'ECONOMIA CIRCOLARE.”
- [24] Francesco Casamento, “Studio di blend polimerici a base PLA: effetto di compatibilizzanti naturali,” 2019.
- [25] D. R. Paul and J. W. Barlow, “Polymer Blends (or Alloys),” *Journal of Macromolecular Science, Part C*, vol. 18, no. 1, pp. 109–168, Jan. 1980, doi: 10.1080/00222358008080917.
- [26] “<https://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/impact-modifiers-for-polymers/>.”
- [27] V. Ambroggi, C. Carfagna, P. Cerruti, and V. Marturano, “Additives in Polymers,” in *Modification of Polymer Properties*, Elsevier Inc., 2017, pp. 87–108. doi: 10.1016/B978-0-323-44353-1.00004-X.
- [28] British Standards Institution, *Plastics. Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics. Part 1, Standard method*.
- [29] British Standards Institution, *BS EN ISO 178:2019*. 2019.
- [30] British Standards Institution, *BS EN ISO 180:2019*. 2020.
- [31] P. Stagnaro, G. Luciano, and R. Utzeri, “La calorimetria differenziale a scansione e l'analisi termogravimetrica nella caratterizzazione termica dei materiali polimerici.”
- [32] “whitepaper-scarponi-scialpinismo”.
- [33] A. H. I. Mourad, R. O. Akkad, A. A. Soliman, and T. M. Madkour, “Characterisation of thermally treated and untreated polyethylene- polypropylene blends using DSC, TGA and IR techniques,” *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 38, no. 7, pp. 265–278, 2009, doi: 10.1179/146580109X12473409436625.
- [34] R. L. Blaine, “THERMAL APPLICATIONS NOTE Polymer Heats of Fusion.”

- [35] A. Dorigato, D. Rigotti, and A. Pegoretti, “Thermoplastic polyurethane blends with thermal energy storage/release capability,” *Front Mater*, vol. 5, Sep. 2018, doi: 10.3389/fmats.2018.00058.
- [36] K. Polat, “Low-Cost and High-Capacity Dye Remover: a Study of Methylene Blue Adsorption by a Thermoplastic-Elastomer Blend System,” *Water Air Soil Pollut*, vol. 228, no. 9, Sep. 2017, doi: 10.1007/s11270-017-3510-6.
- [37] I. Yilgor, E. Yilgor, I. G. Guler, T. C. Ward, and G. L. Wilkes, “FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes,” *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 11, pp. 4105–4114, May 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.02.027.
- [38] W. U. Rehman, T. Rasheed, A. Naveed, and A. Ali, “Thermoplastic polyurethane/rutile titanium dioxide composites tuned for hydrophobicity with effective reinforcement,” *Journal of Polymer Research*, vol. 29, no. 5, May 2022, doi: 10.1007/s10965-022-02987-7.
- [39] B. M. de Campos *et al.*, “Coating of polyamide 12 by sol-gel methodology,” *J Therm Anal Calorim*, vol. 115, no. 2, pp. 1029–1035, Feb. 2014, doi: 10.1007/s10973-013-3384-9.
- [40] O. S. Carneiro, A. F. Silva, and R. Gomes, “Fused deposition modeling with polypropylene,” *Mater Des*, vol. 83, pp. 768–776, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.06.053.
- [41] J. Xiao and Y. Gao, “The manufacture of 3D printing of medical grade TPU,” *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 2, no. 3, pp. 117–123, Sep. 2017, doi: 10.1007/s40964-017-0023-1.
- [42] W. Gao *et al.*, “The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering,” *CAD Computer Aided Design*, vol. 69, pp. 65–89, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.cad.2015.04.001.
- [43] “Tailored Fits custom-fit performance ski boots.” <https://www.german-design-award.com/en/the-winners/gallery/detail/32478-tailored-fits-custom-fit-performance-ski-boots.html> (accessed Feb. 02, 2023).
- [44] D. R. S. Lee, *The polyurethanes book*.