



# Preparazione di polvere di biopolimeri

Stampa 3D tramite Selective Laser Sintering

---

Giorgio De Trane

Politecnico di Torino

# Contenuti

---

1. Introduzione
2. Produzione della polvere
3. Caratterizzazione della polvere
4. Stampa 3D
5. Conclusioni

# Introduzione

---

## Obiettivo

---

Qual è lo scopo di questa tesi?

# Obiettivo

---

Qual è lo scopo di questa tesi?

- **Preparazione** di polvere di biopolimeri

Qual è lo scopo di questa tesi?

- **Preparazione** di polvere di biopolimeri
- **Stampa 3D** di biopolimeri

Qual è lo scopo di questa tesi?

- **Preparazione** di polvere di biopolimeri
- **Stampa 3D** di biopolimeri

Perchè utilizzare i **biopolimeri**?



## Perchè biopolimeri?

- **Biodegradabili**

Possono essere smaltiti e degradati attraverso processi enzimatici, esattamente come sono stati prodotti

## Perchè biopolimeri?

- Biodegradabili
- Biocompatibili

Sono compatibili con i tessuti umani e ampiamente utilizzati in campo biomedico

## Perchè biopolimeri?

- Biodegradabili
- Biocompatibili
- Riciclabili

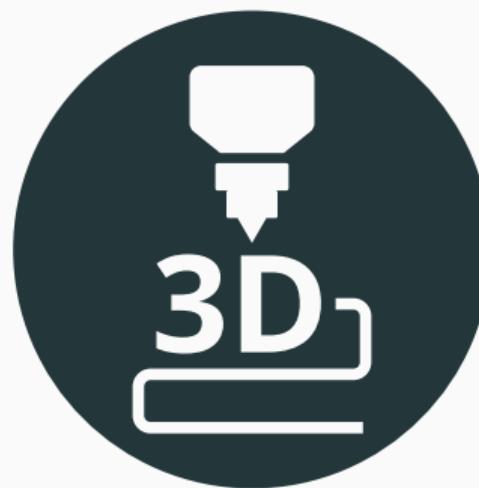
Possono essere rilavorati e riutilizzati per altri scopi

## Perchè biopolimeri?

- Biodegradabili
- Biocompatibili
- Riciclabili
- Sostenibili

Dalla produzione allo smaltimento, in linea con le guidelines dell'UE per la sostenibilità

Perchè utilizzare la **stampo 3D?**



## Perchè stampa 3D?

- **Libertà e flessibilità di design**

Ci si può svincolare dai workflow restrittivi del CAD e della produzione tradizionale

## Perchè stampa 3D?

- **Libertà e flessibilità di design**
- **Geometrie complesse**

Si possono realizzare geometrie complesse e irraggiungibili con altri metodi di produzione

## Perchè stampa 3D?

- **Libertà e flessibilità di design**
- **Geometrie complesse**
- **Minimo spreco di materiale**

Si minimizza l'utilizzo di materiale, riducendo potenzialmente i costi e l'impatto ambientale

Cosa dice la letteratura?

- Stato dell'arte dei **polimeri** nella **stampa 3D**

Ampiamente utilizzati, ma principalmente polimeri di origine petrolchimica

- Stato dell'arte dei **polimeri** nella **stampa 3D**
- **Biopolimeri** nella **stampa 3D**

Utilizzo in crescita, ma principalmente in Fused Deposition Modeling

- Stato dell'arte dei **polimeri** nella **stampa 3D**
- **Biopolimeri** nella **stampa 3D**
- Produzione di **polvere** per **Selective Laser Sintering**

Precipitazione chimica o macinatura meccanica criogenica

- Stato dell'arte dei **polimeri** nella **stampa 3D**
- **Biopolimeri** nella **stampa 3D**
- Produzione di **polvere** per **Selective Laser Sintering**

Pochissimi risultati in letteratura!

# Selective Laser Sintering

Cosa è il Selective Laser Sintering?

## Selective Laser Sintering

---

L'**SLS** è una tecnologia di produzione additiva che impiega un laser per sinterizzare delle particelle di polvere polimerica o composita

## Selective Laser Sintering

L'**SLS** è una tecnologia di produzione additiva che impiega un laser per **sinterizzare** delle particelle di polvere polimerica o composita



## Scelta del biopolimero

---

Quale biopolimero scegliere?

## Scelta del biopolimero

---

Finestra di **sinterizzazione**

## Scelta del biopolimero

---

Finestra di **sinterizzazione**

Range di temperatura tra la **cristallizzazione** e la  **fusione** del polimero

## Scelta del biopolimero

---

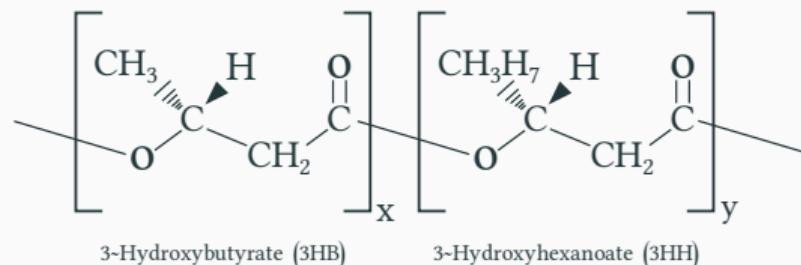
**PHBH**

(poly)-hydroxy-3-butyrate-3-hexanoate

## Scelta del biopolimero

PHBH

### (poly)-hydroxy-3-butyrate-3-hexanoate



## **Produzione della polvere**

---

# Produzione della polvere

Come si ottiene la polvere?

## Precipitazione chimica

## Precipitazione chimica



## Produzione della polvere

- Rendimenti più alti rispetto alla macinatura criogenica

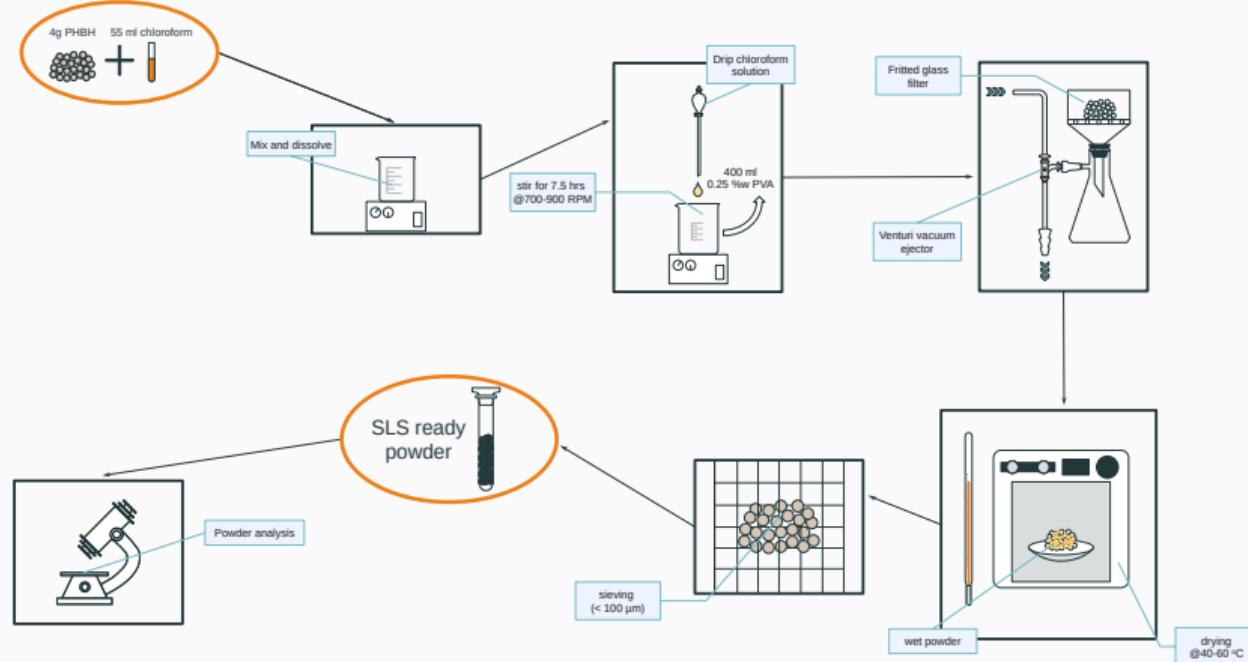
## Produzione della polvere

- Rendimenti più alti rispetto alla macinatura criogenica
- Polveri con una distribuzione di dimensioni più uniforme

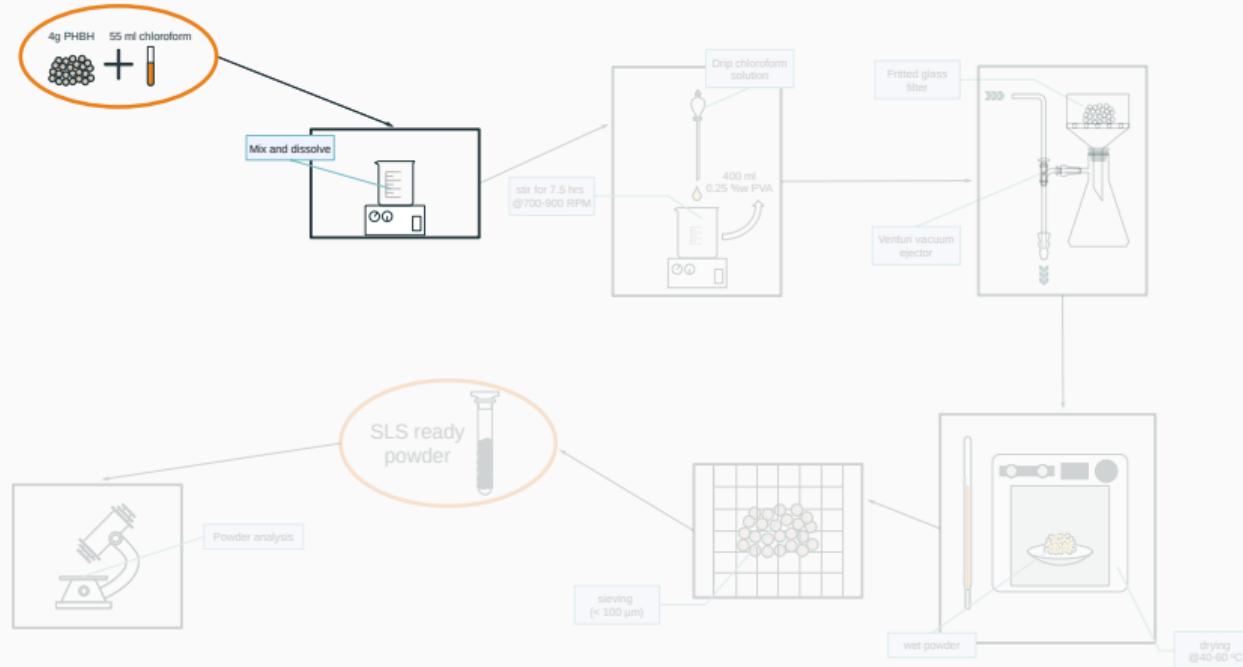
## Produzione della polvere

- Rendimenti più alti rispetto alla macinatura criogenica
- Polveri con una distribuzione di dimensioni più uniforme
- Polveri con morfologia adeguata per l'SLS

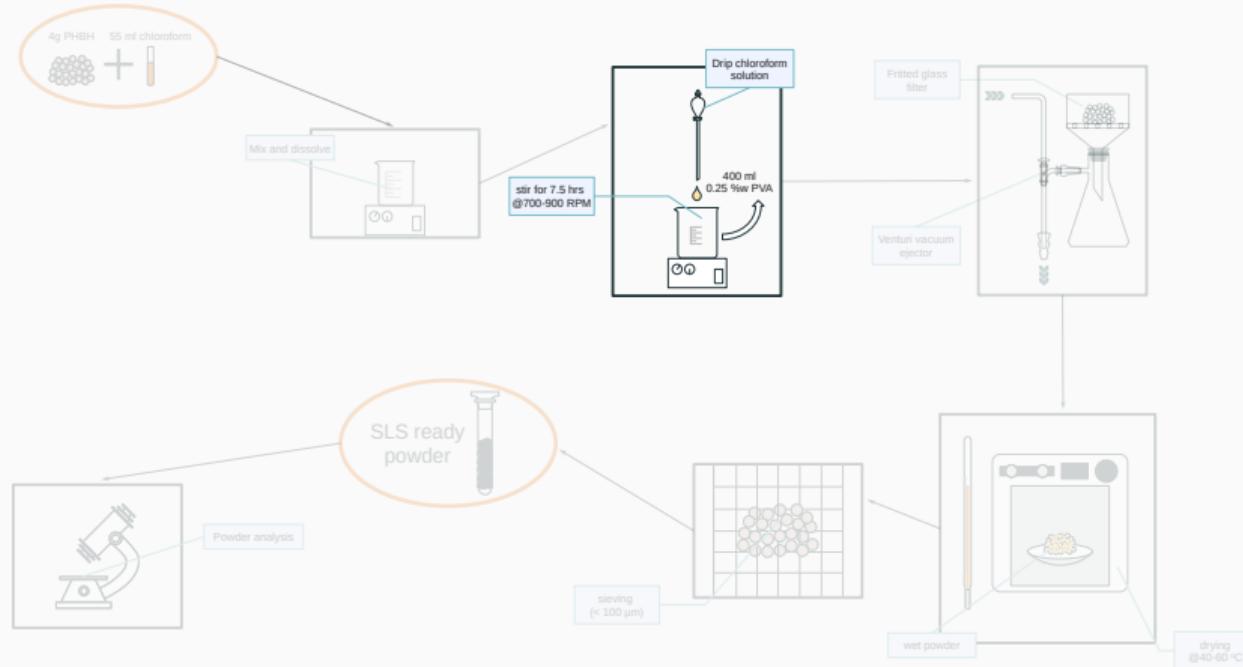
# Precipitazione chimica



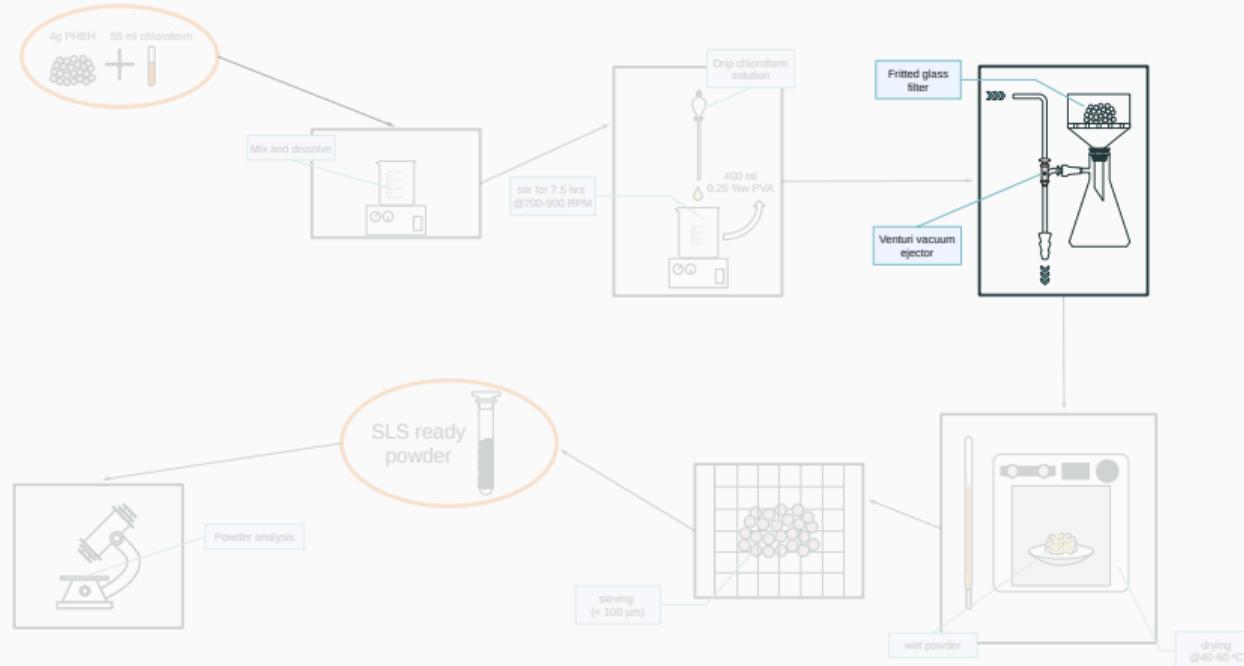
# Precipitazione chimica



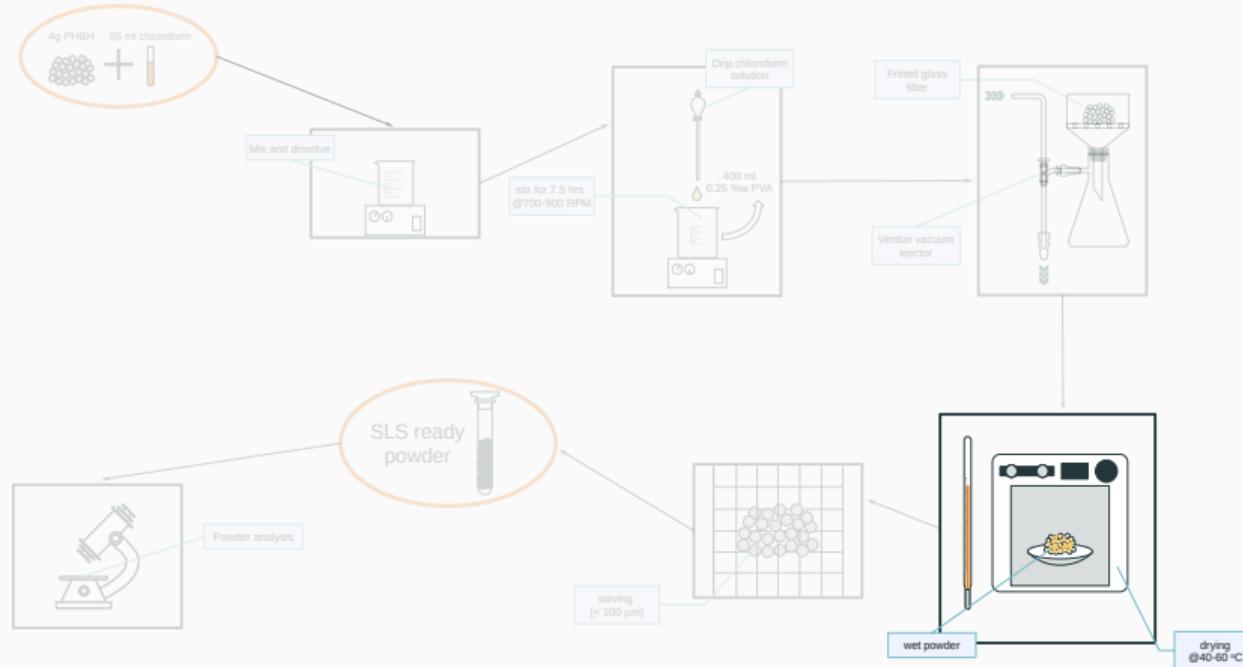
# Precipitazione chimica



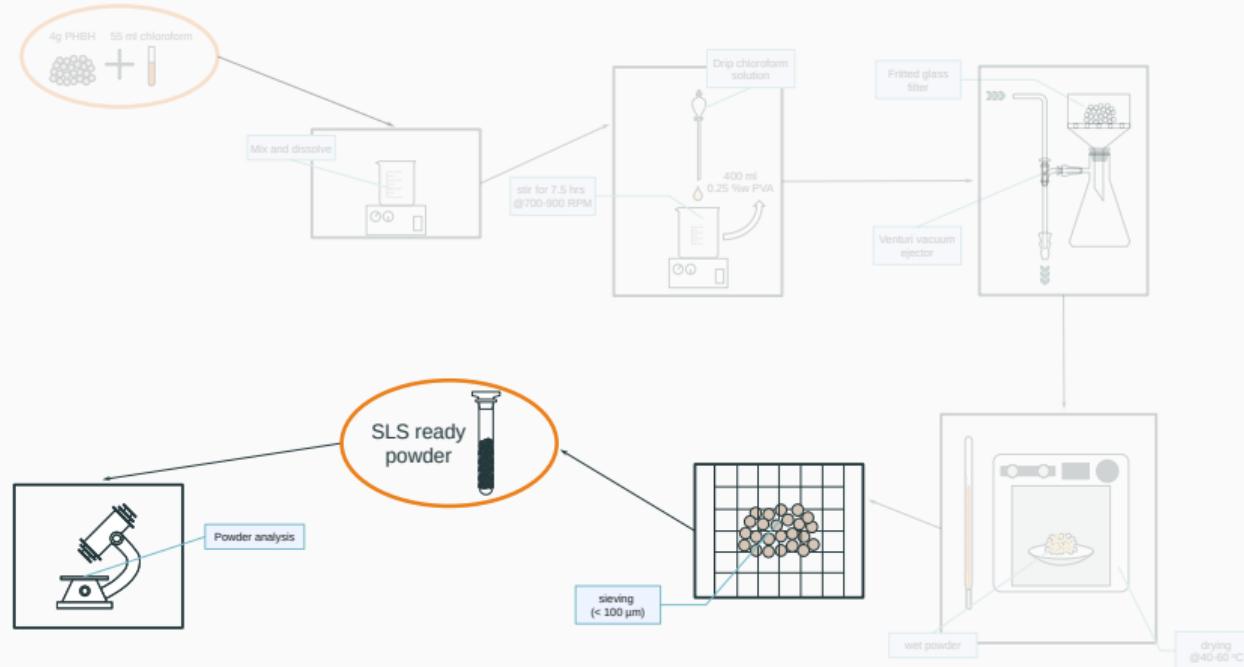
# Precipitazione chimica



# Precipitazione chimica



# Precipitazione chimica

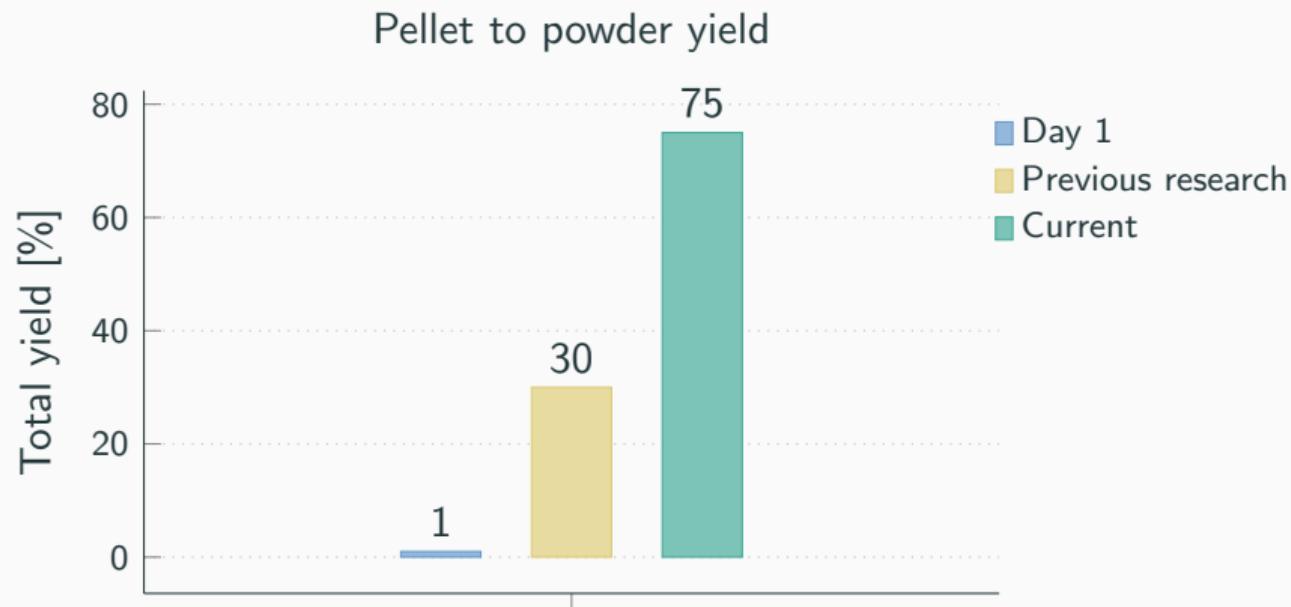


## Precipitazione chimica

---

Qual è la **resa** del processo di precipitazione?

# Precipitazione chimica



## **Caratterizzazione della polvere**

---

## Requisiti della polvere

---

Quali sono i **requisiti** fondamentali per una polvere SLS ready?

## Requisiti della polvere

---

- Granulometria

La polvere deve avere una distribuzione media tra 20 e 80  $\mu m$

## Requisiti della polvere

---

- Granulometria
- Morfologia

Le particelle devono essere sferiche, non vuote, per consentire la formazione efficace di colli di sinterizzazione

## Requisiti della polvere

---

- Granulometria
- Morfologia
- Stabilità termica

La polvere deve rimanere termicamente inalterata durante la stampa

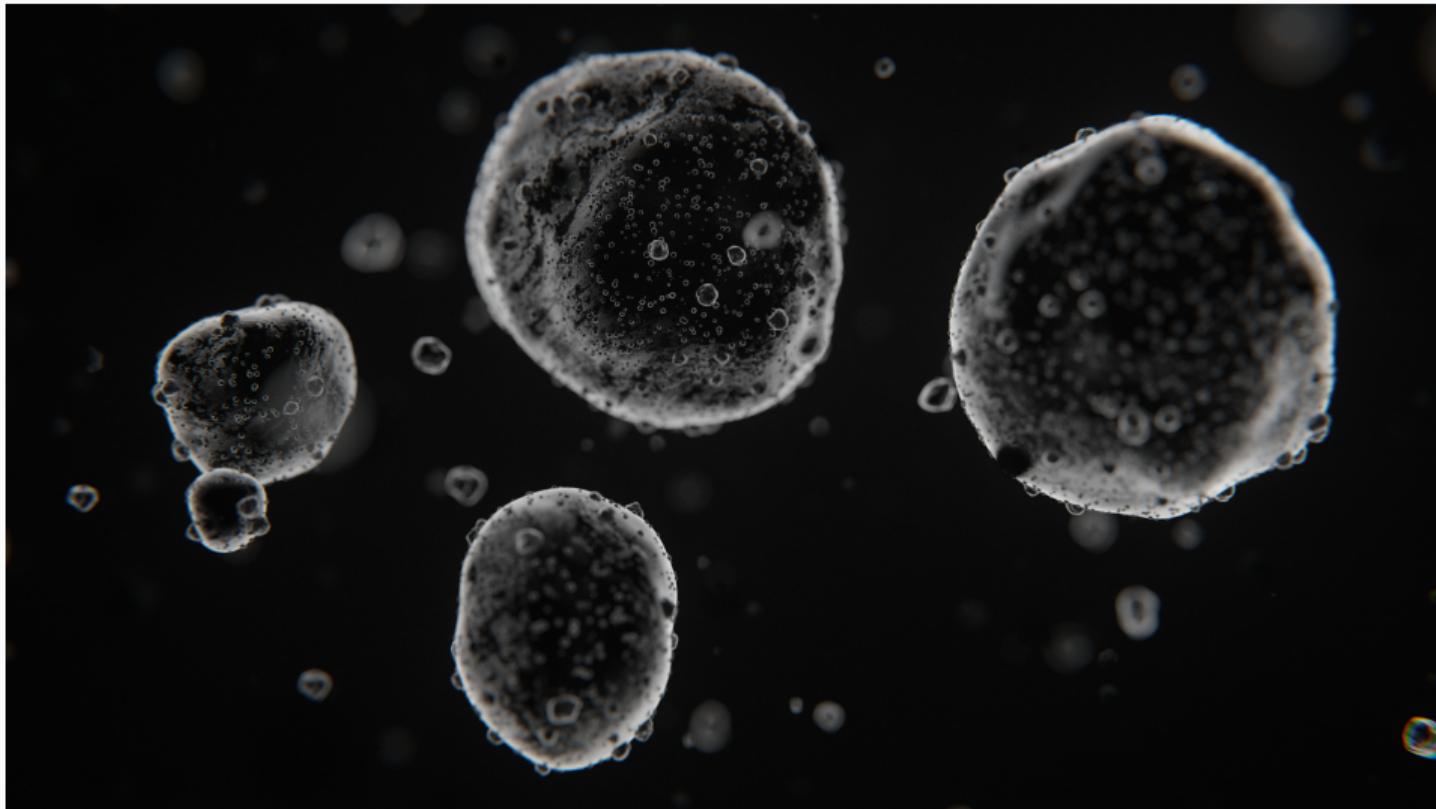
## Microscopia a Scansione Elettronica

---

La microscopia a scansione elettronica (**SEM**) è un metodo di analisi che permette di ricostruire la morfologia di una superficie in 3D, sfruttando l'emissione di **elettroni secondari** da un campione sottoposto ad un fascio di elettroni.

# Microscopia a Scansione Elettronica

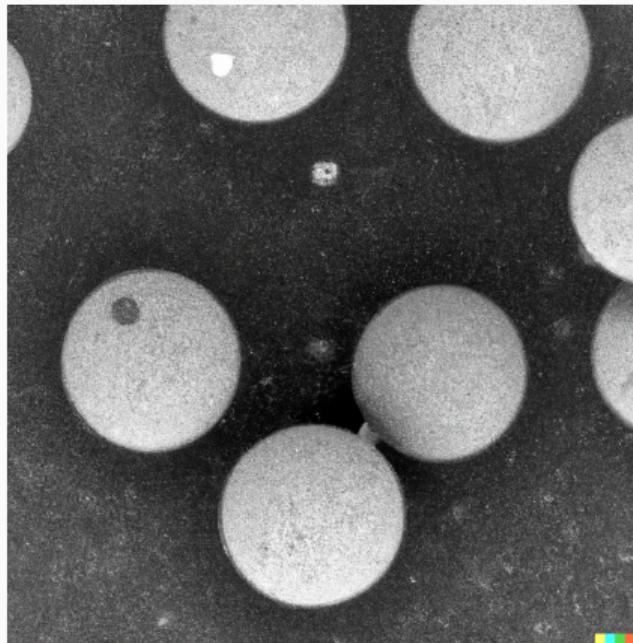
---



Come dovrebbe apparire una polvere SLS ideale?

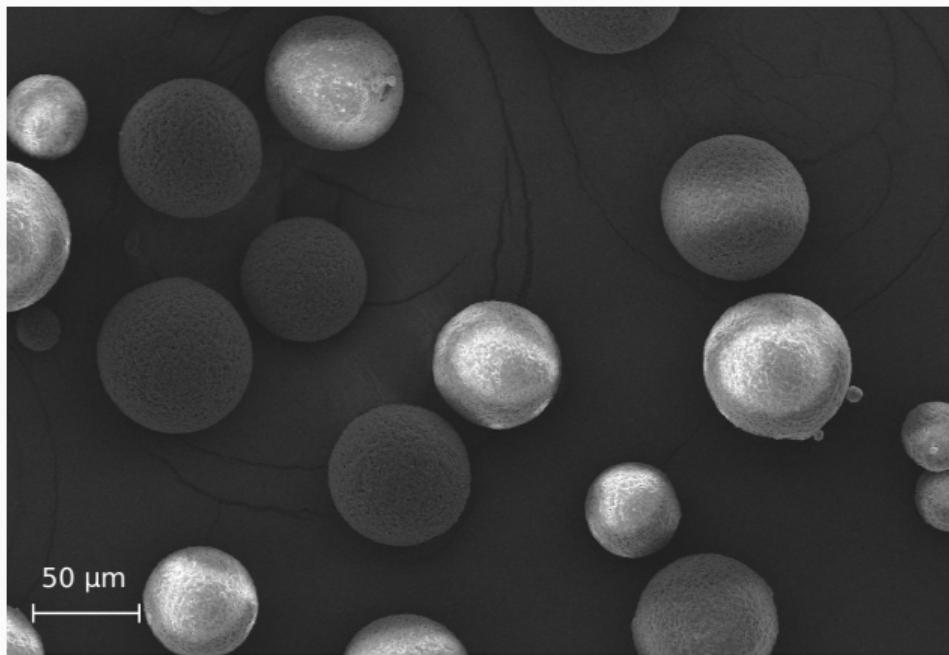
# Microscopia a Scansione Elettronica

DALLE-2 Prompt: *Round particles seen through a SEM microscope*



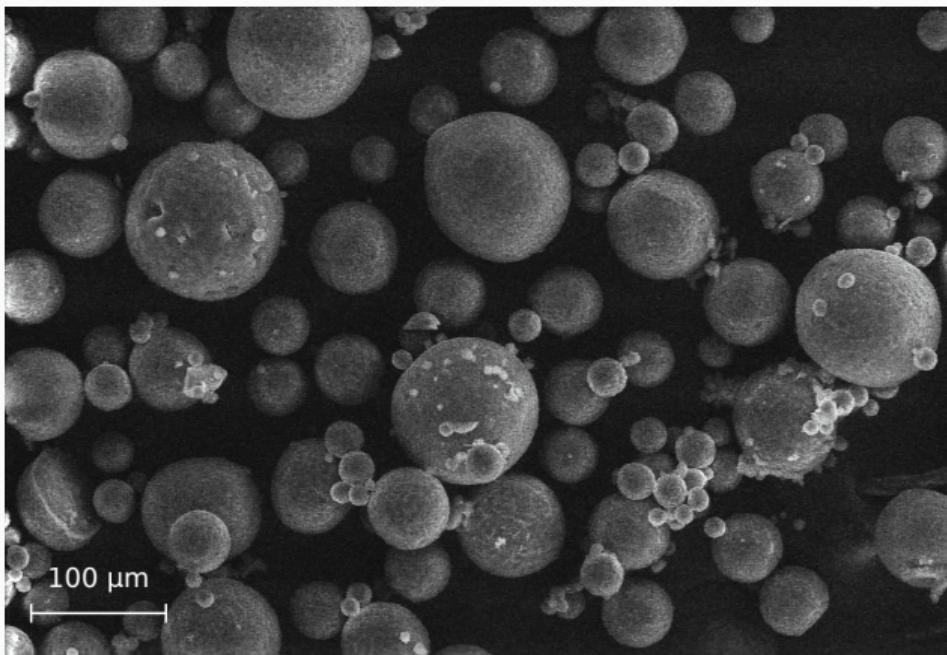
# Microscopia a Scansione Elettronica

MAG: 461X



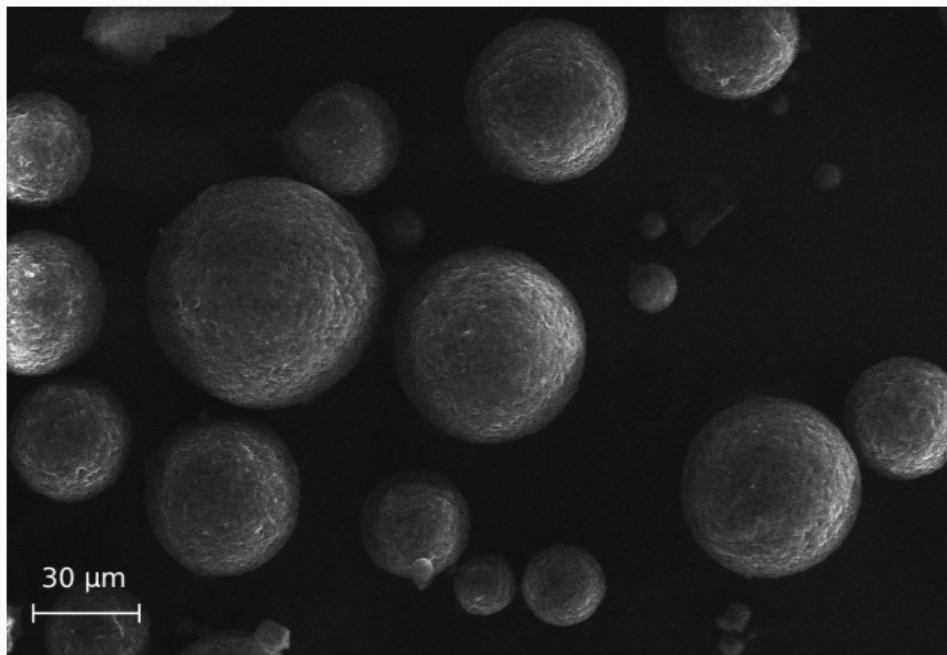
# Microscopia a Scansione Elettronica

MAG: 400X



# Microscopia a Scansione Elettronica

MAG: 800X



## Distribuzione granulometrica

---

La distribuzione ideale descritta in letteratura per la polvere SLS è tra **20 e 80  $\mu m$**

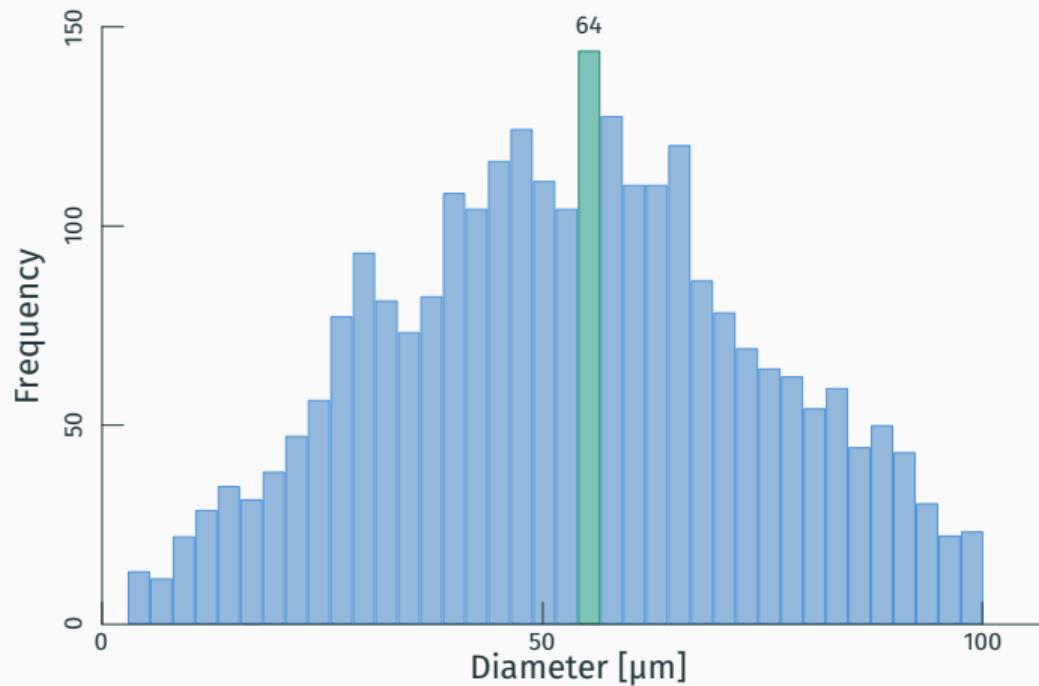
## Distribuzione granulometrica

---

I risultati ottenuti per **z-stack defocusing** di immagini in microscopia ottica (10X) confermano quanto già osservato con la microscopia a scansione elettronica

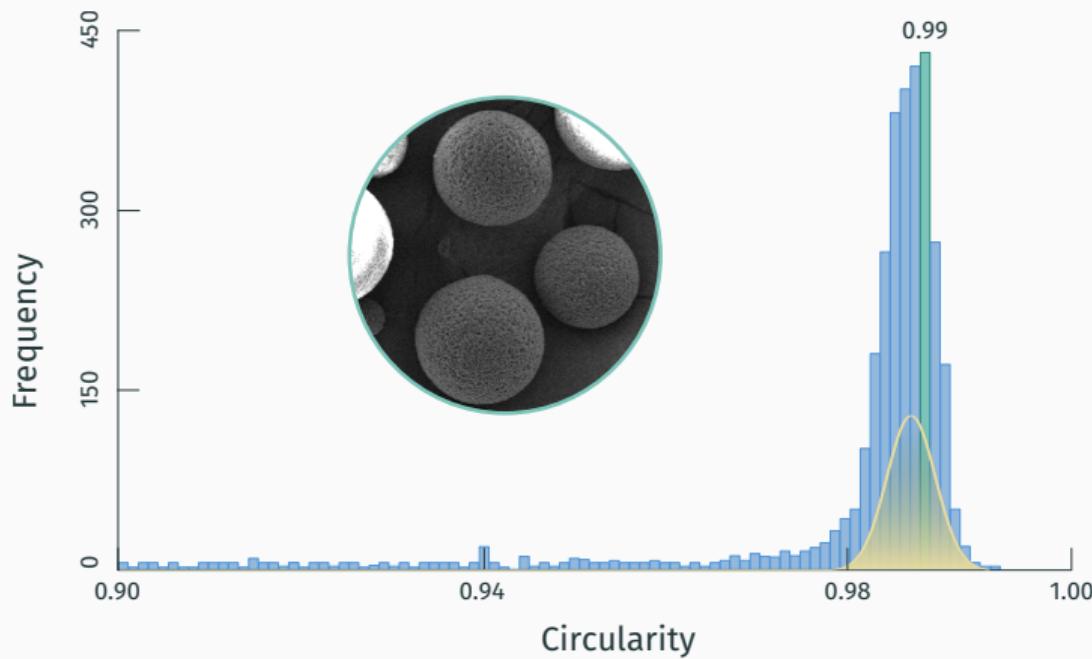
# Distribuzione granulometrica

Particle size distribution



# Distribuzione granulometrica

Particle circularity



## Calorimetria Differenziale a Scansione

---

La calorimetria differenziale a scansione (**DSC**) è un metodo di analisi che permette di studiare la variazione di energia di un campione sottoposto ad un aumento graduale di temperatura.

Cosa permette di individuare nei **polimeri**?

Cosa permette di individuare nei **polimeri**?

- Temperature di fusione

Cosa permette di individuare nei **polimeri**?

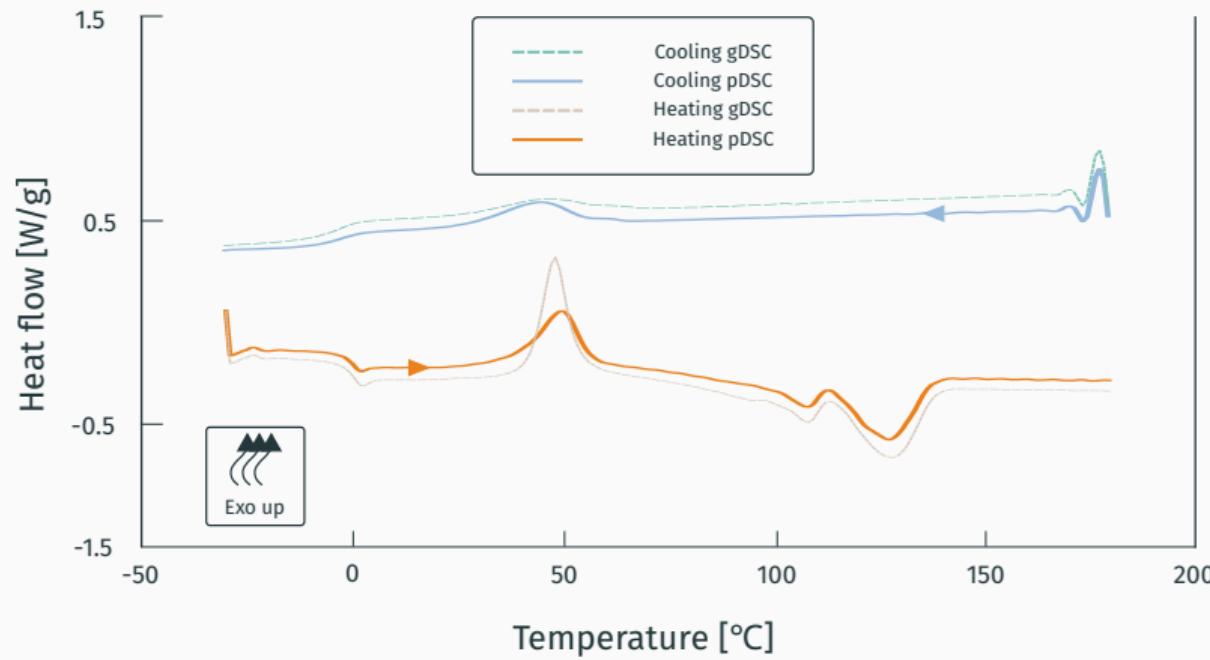
- Temperature di fusione
- Temperature di cristallizzazione

Cosa permette di individuare nei **polimeri**?

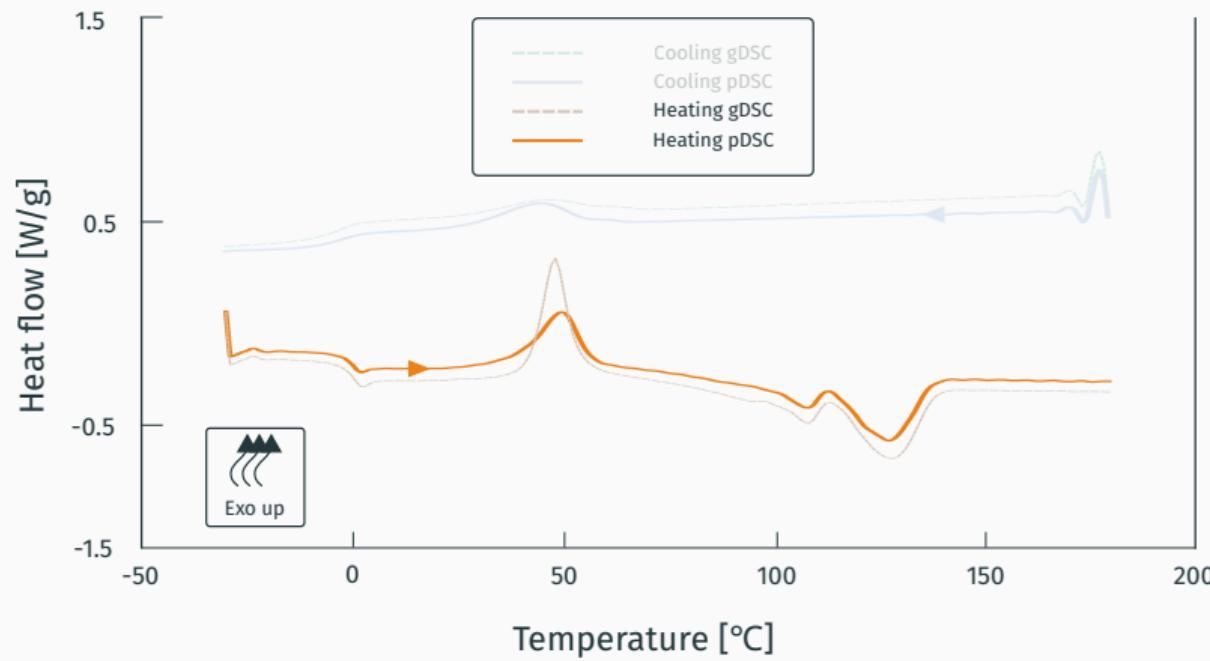
- Temperature di fusione
- Temperature di cristallizzazione
- Finestra di sinterizzazione

La prova è stata svolta in *aria* in un intervallo di temperatura da -50 a 180 °C, su campioni di **polvere e pellet**.

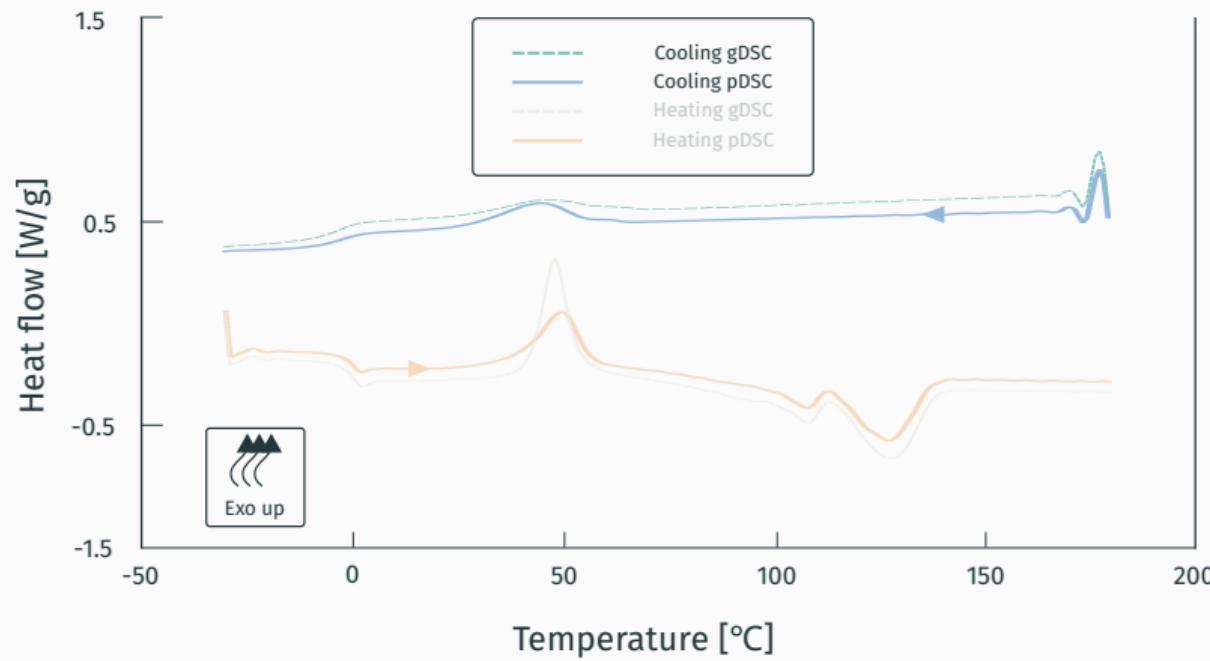
## DSC of a pellet and a powder sample



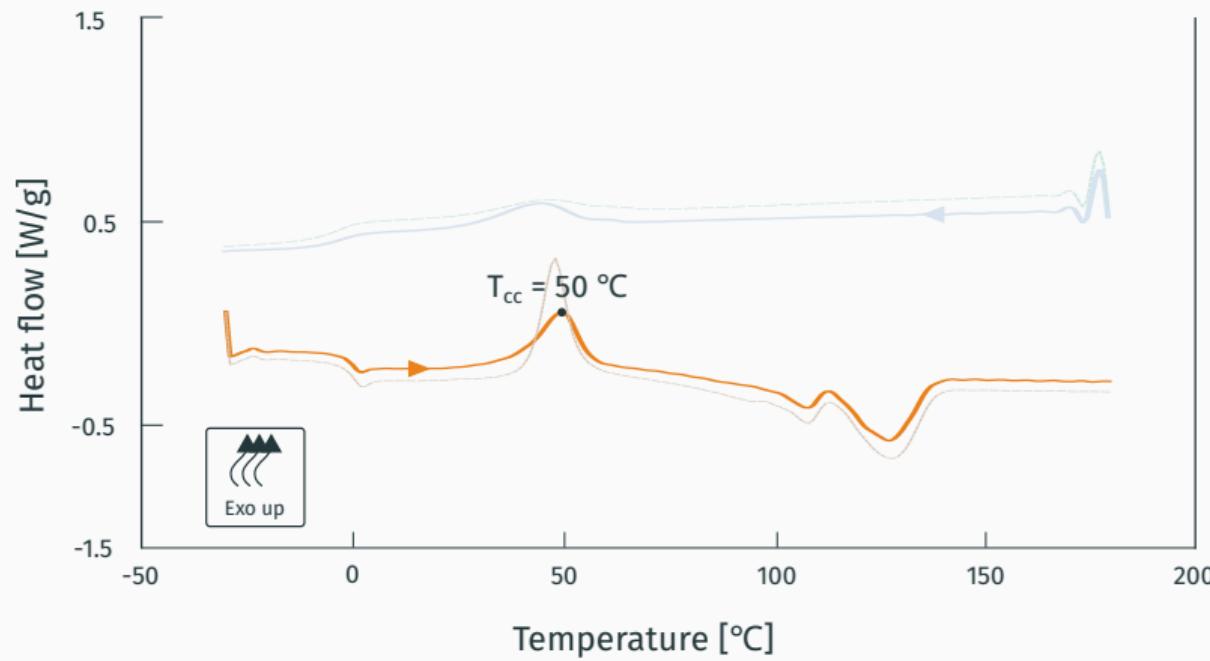
## Heating phase



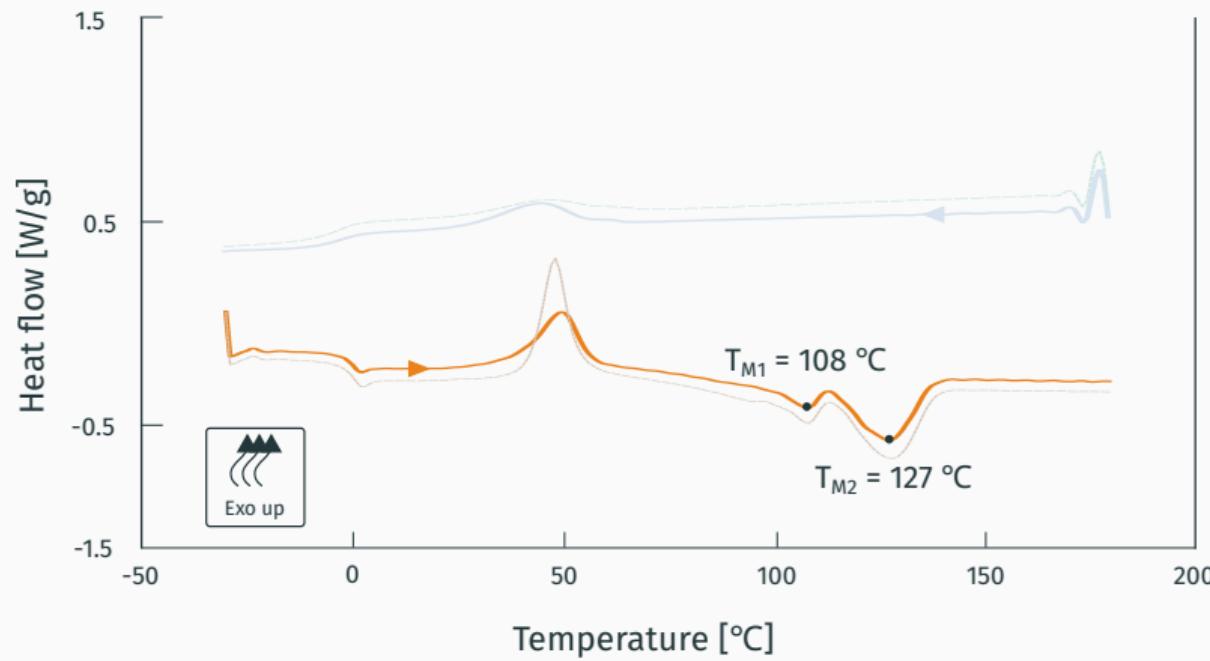
## Cooling phase



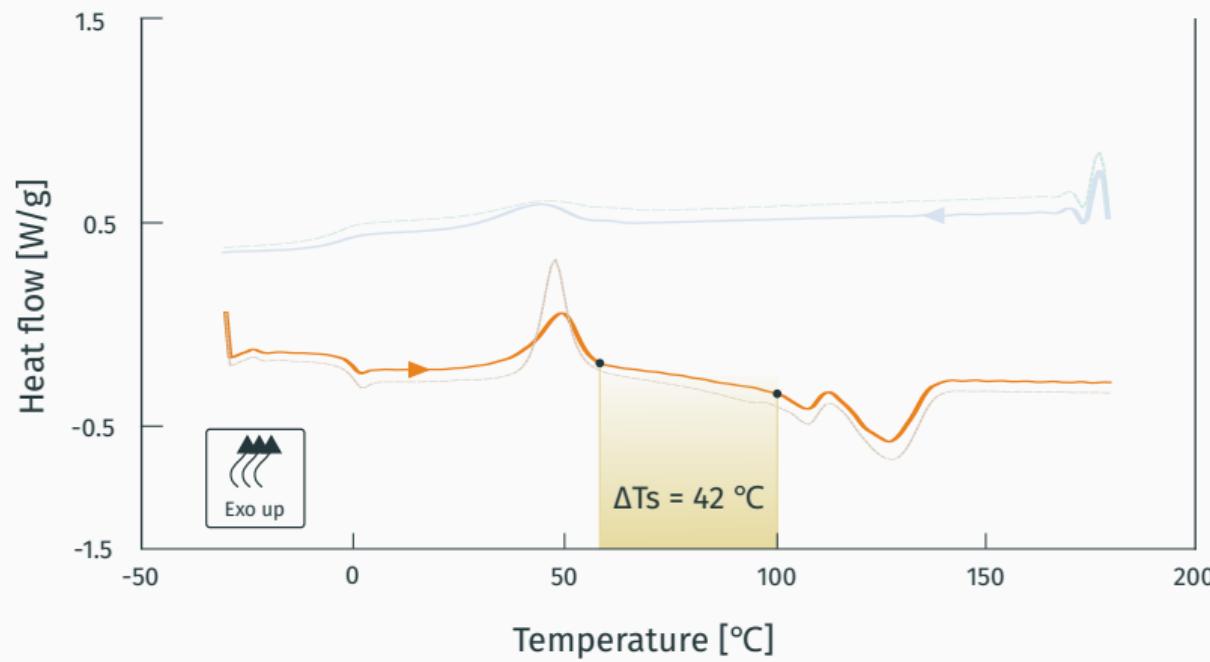
## Cold crystallization



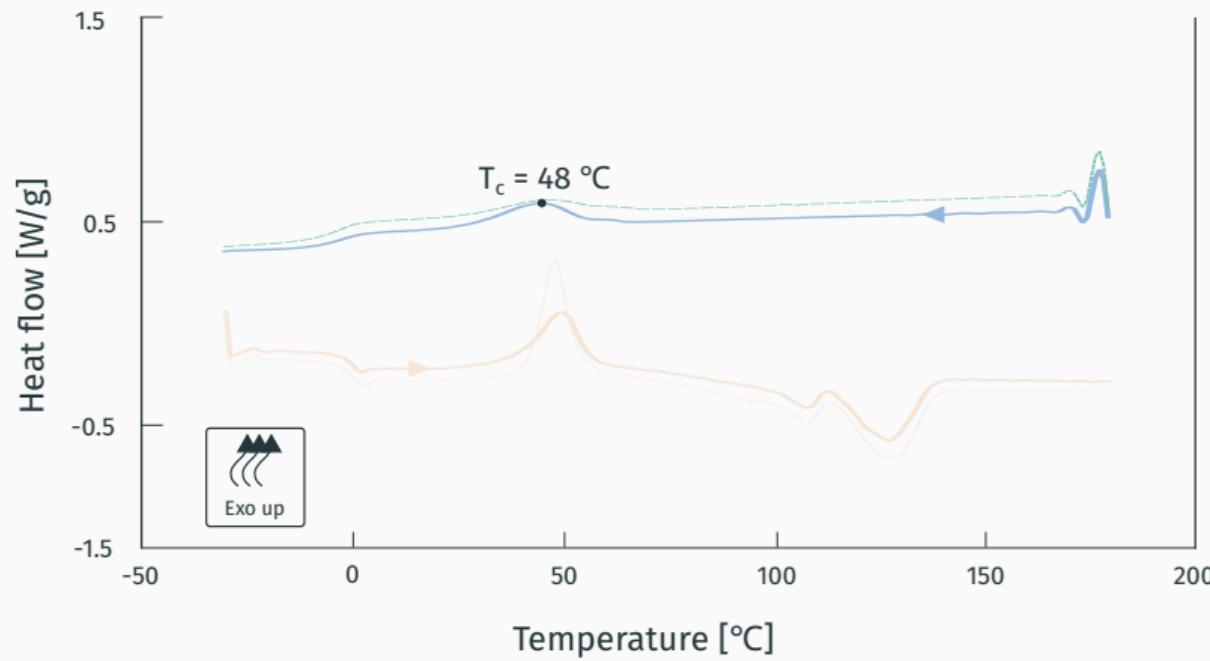
## Melting points



## Sintering window



## Crystallization



## Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica (**TGA**) permette di studiare la degradazione di un campione sottoposto ad un aumento graduale di temperatura.

## Analisi termogravimetrica

---

Campioni di **pellet** e **polvere** di PHBH sono stati analizzati per verificare che il processo di precipitazione non alterasse il materiale.

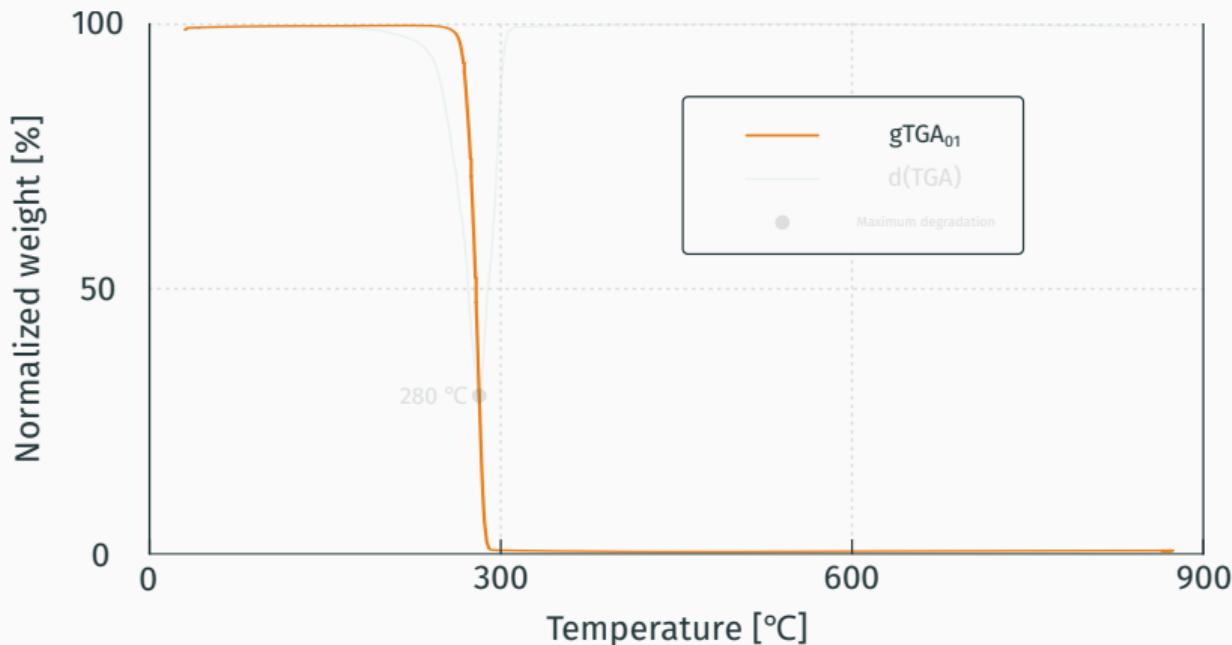
## Analisi termogravimetrica

---

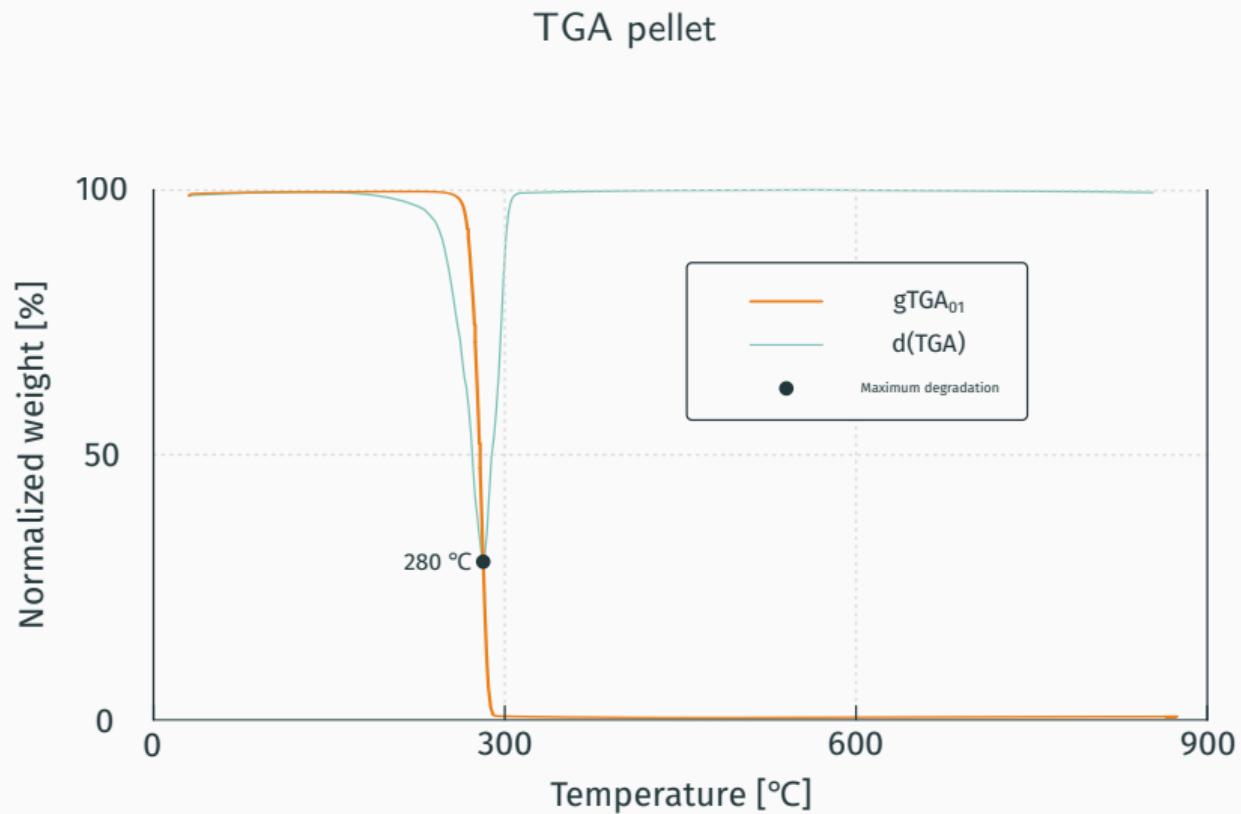
La prova è stata svolta in *aria* con una rampa di riscaldamento da 25 a 900 °C, con **massa normalizzata** su quella iniziale del campione.

# Analisi termogravimetrica

TGA pellet



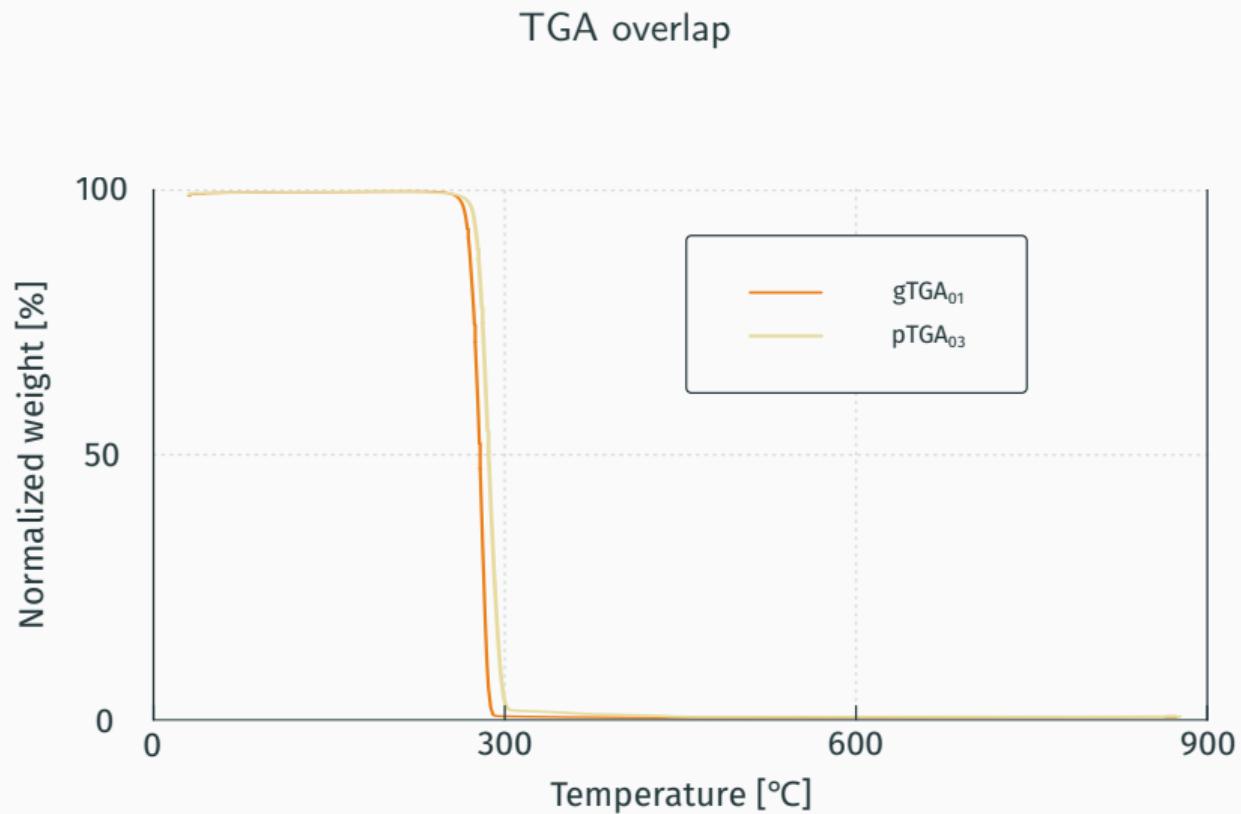
# Analisi termogravimetrica



## Analisi termogravimetrica

Come si comporta la **polvere** rispetto al **pellet** di materiale iniziale?

# Analisi termogravimetrica



## Stampa 3D

---

## Conclusioni

---