



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

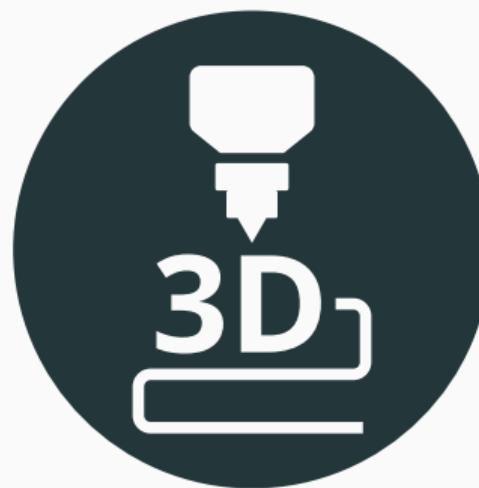
Possono essere rilavorati e riutilizzati per altri scopi

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

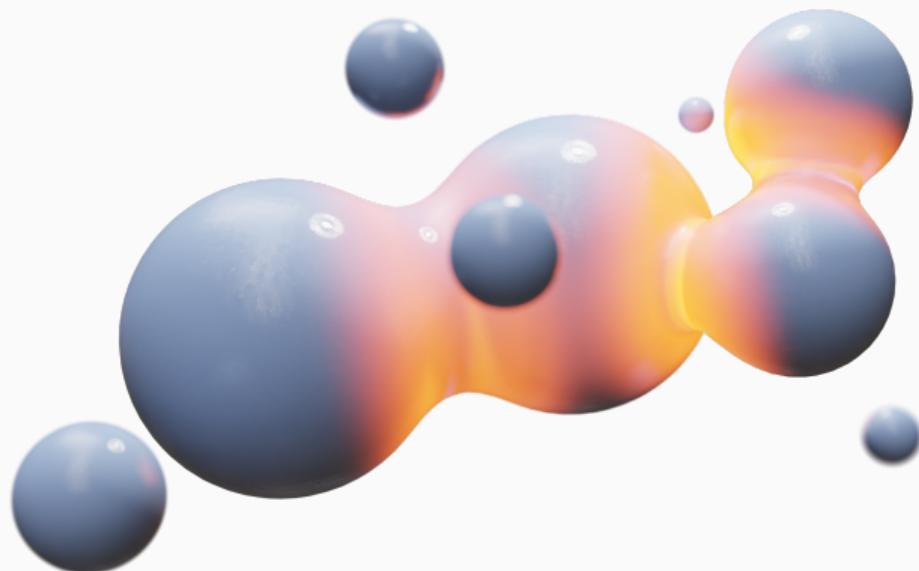
Cosa è il Selective Laser Sintering?

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



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

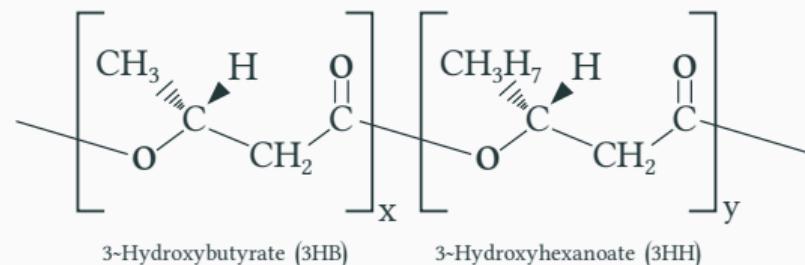
Scelta del biopolimero

PHBH

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

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

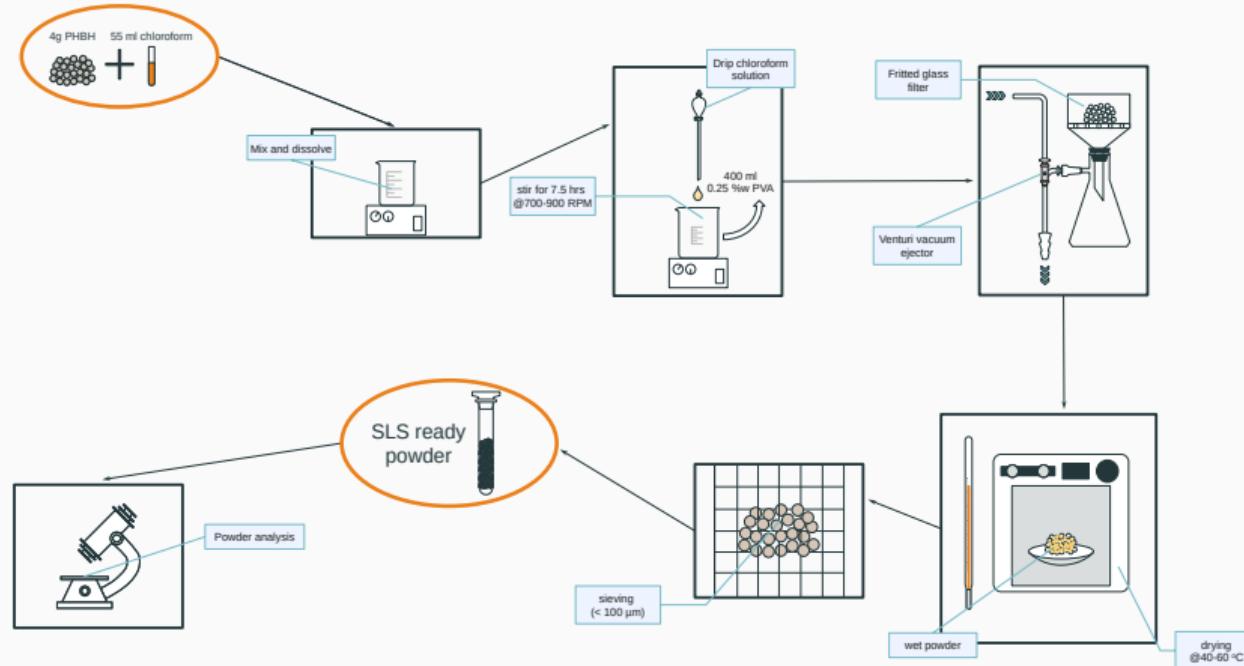
Produzione della polvere

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

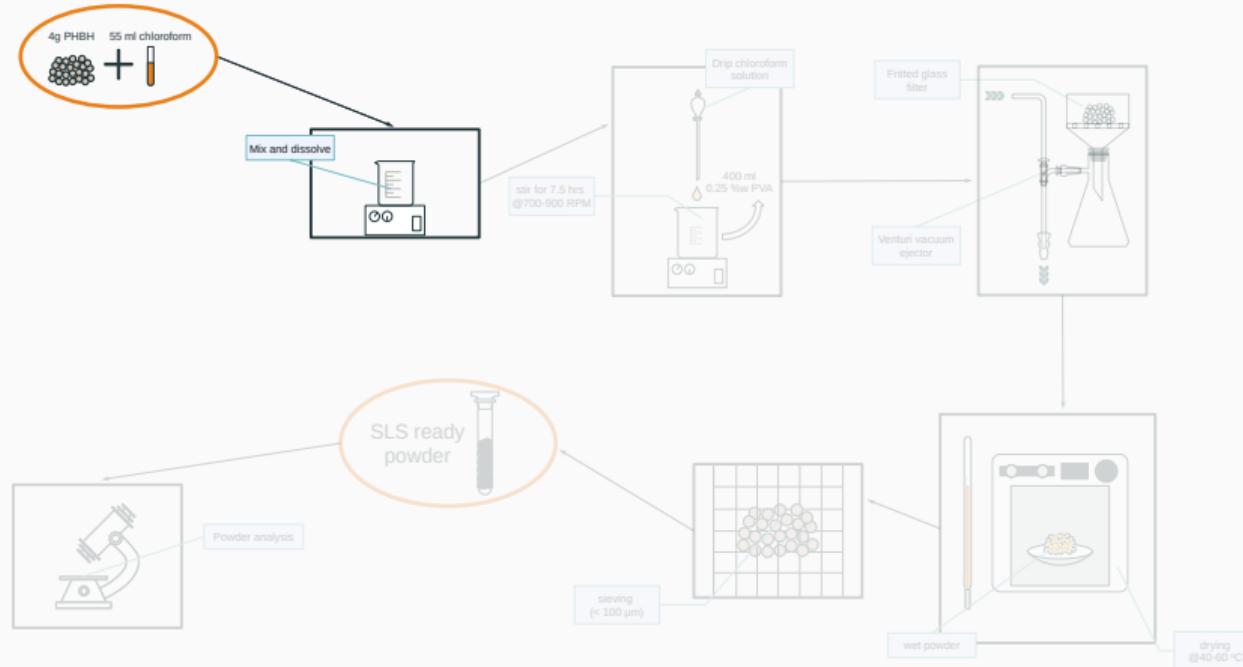
Produzione della polvere

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

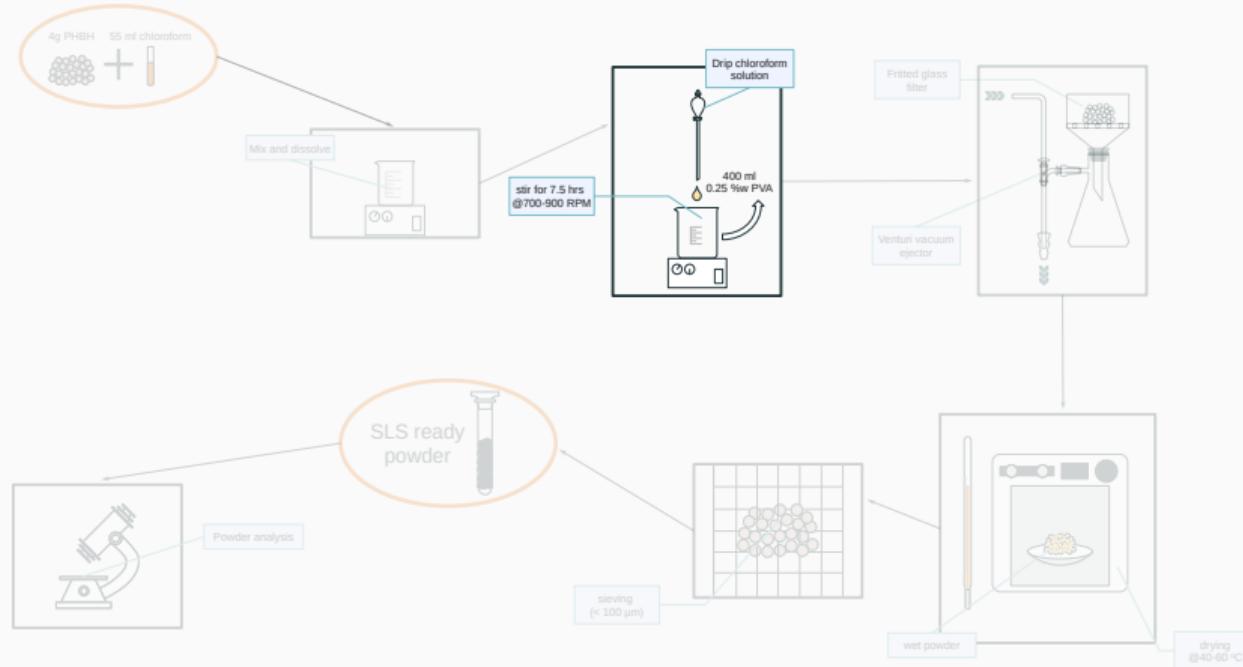
Precipitazione chimica



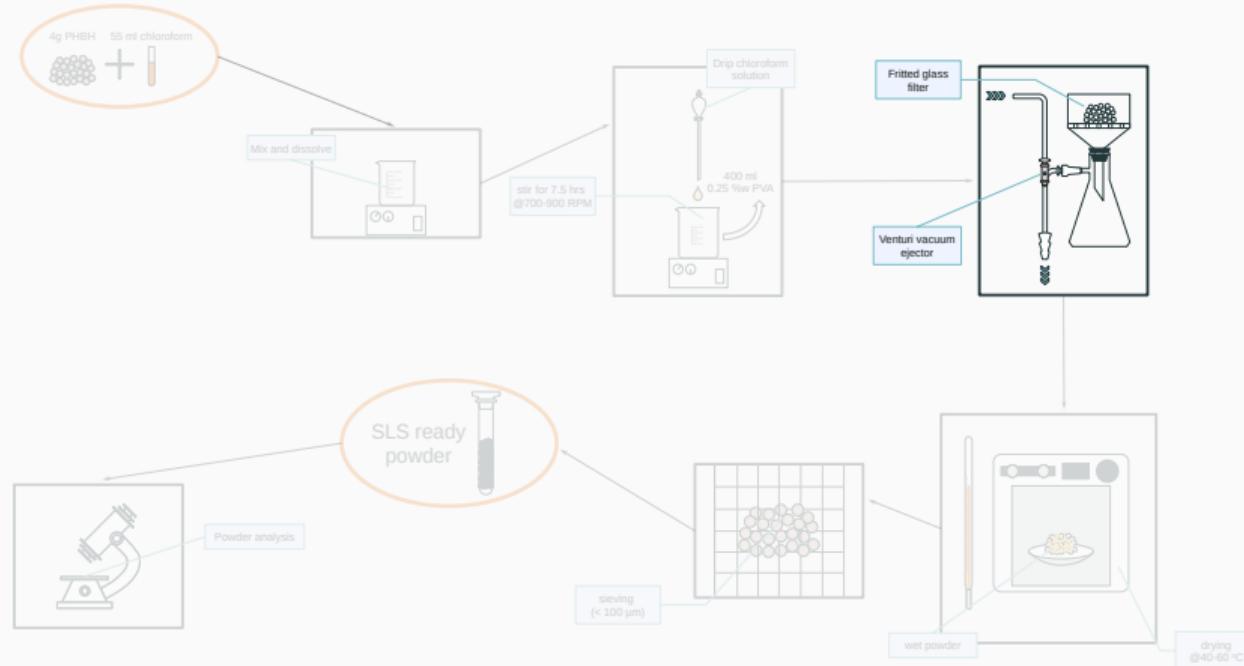
Precipitazione chimica



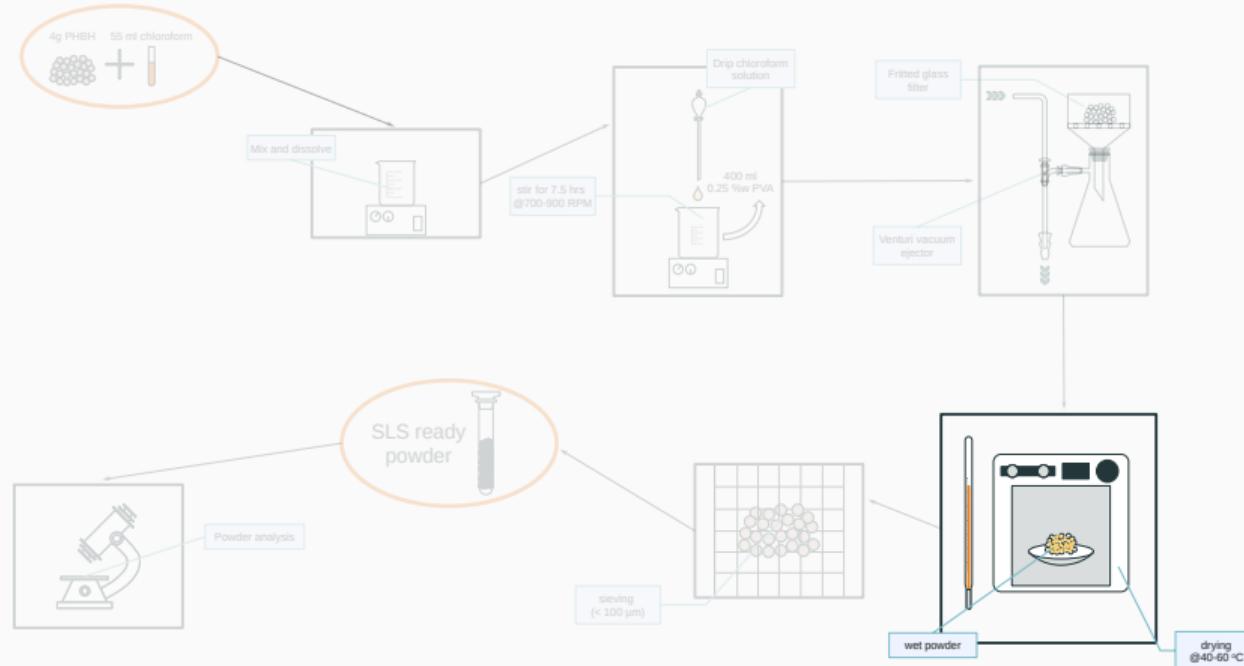
Precipitazione chimica



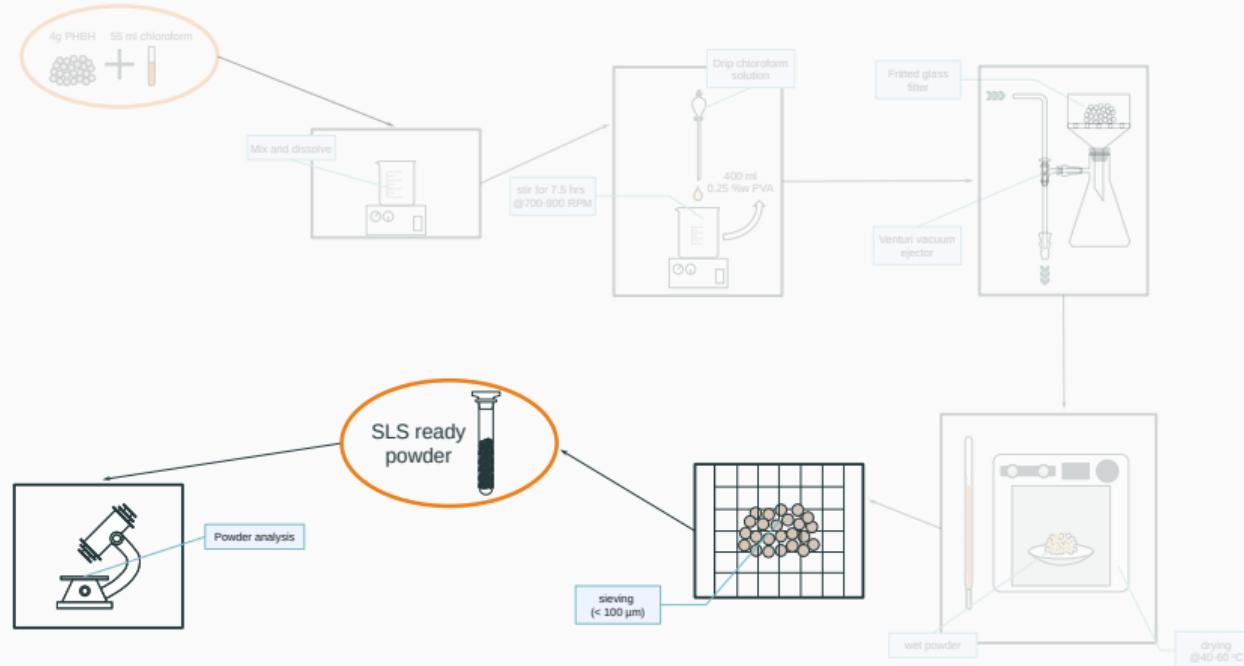
Precipitazione chimica



Precipitazione chimica

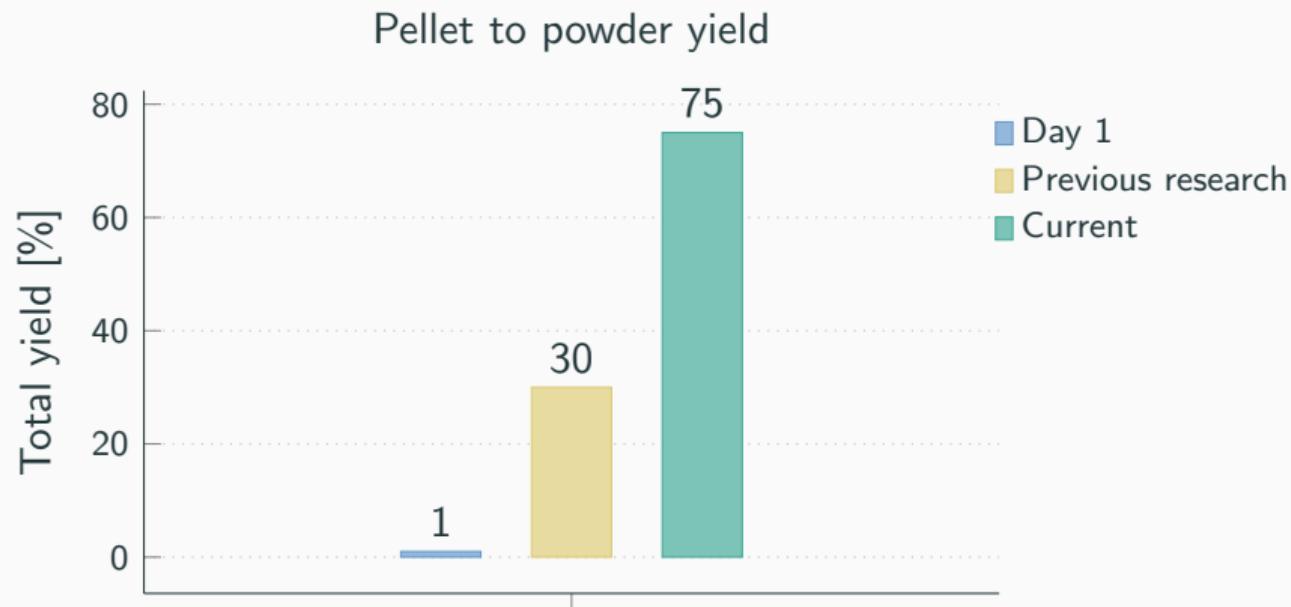


Precipitazione chimica



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 μm

Requisiti della polvere

- Granulometria
- Morfologia

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

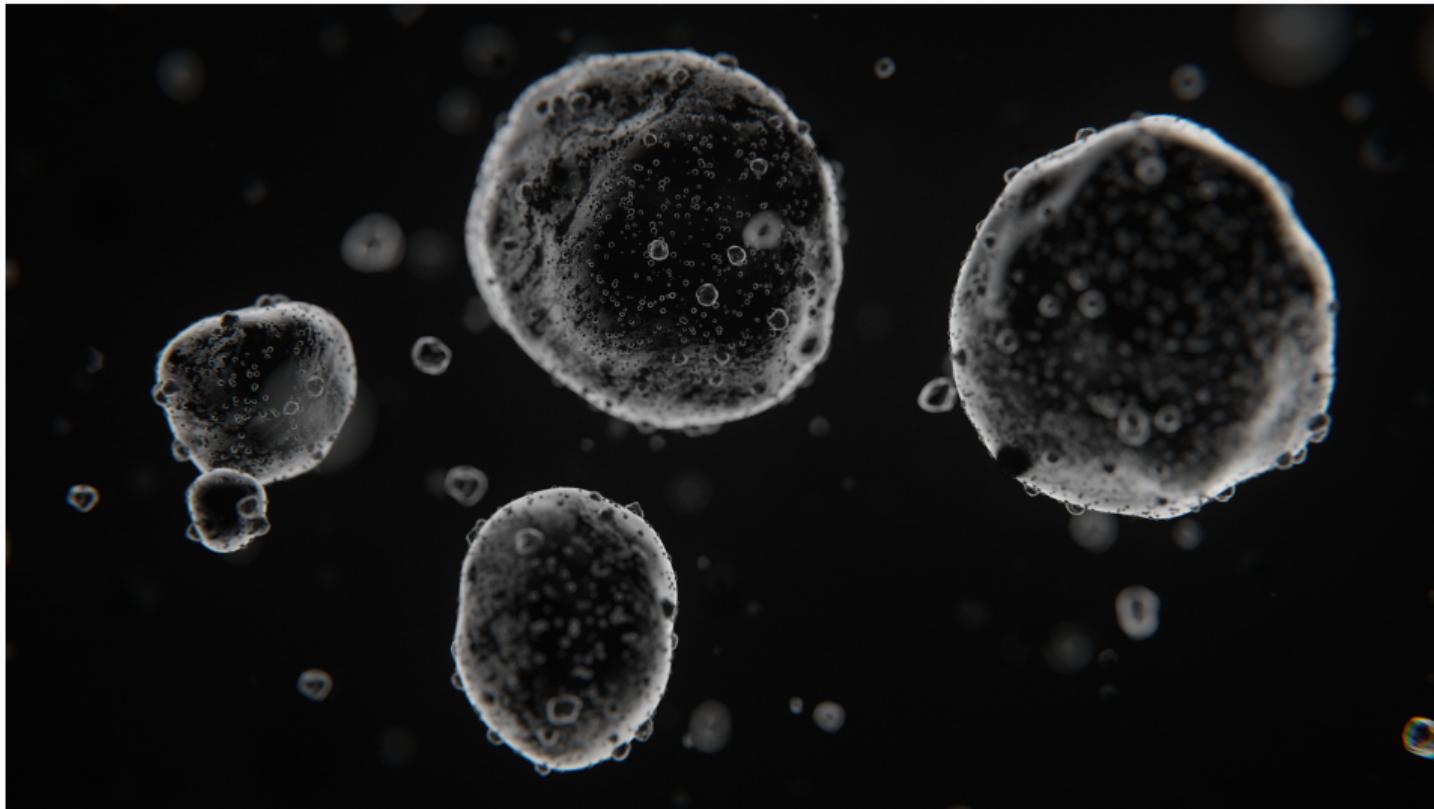
Requisiti della polvere

- Granulometria
- Morfologia
- Stabilità termica

La polvere deve rimanere termicamente inalterata durante la stampa

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.

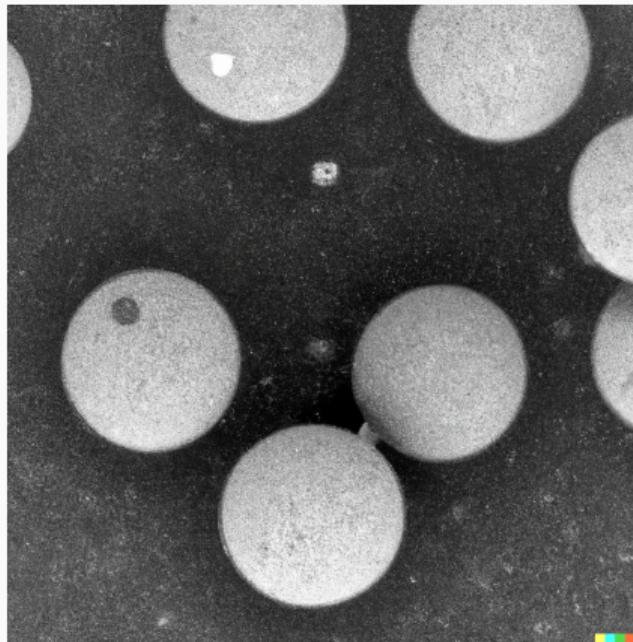
Microscopia a Scansione Elettronica



Come dovrebbe apparire una polvere SLS ideale?

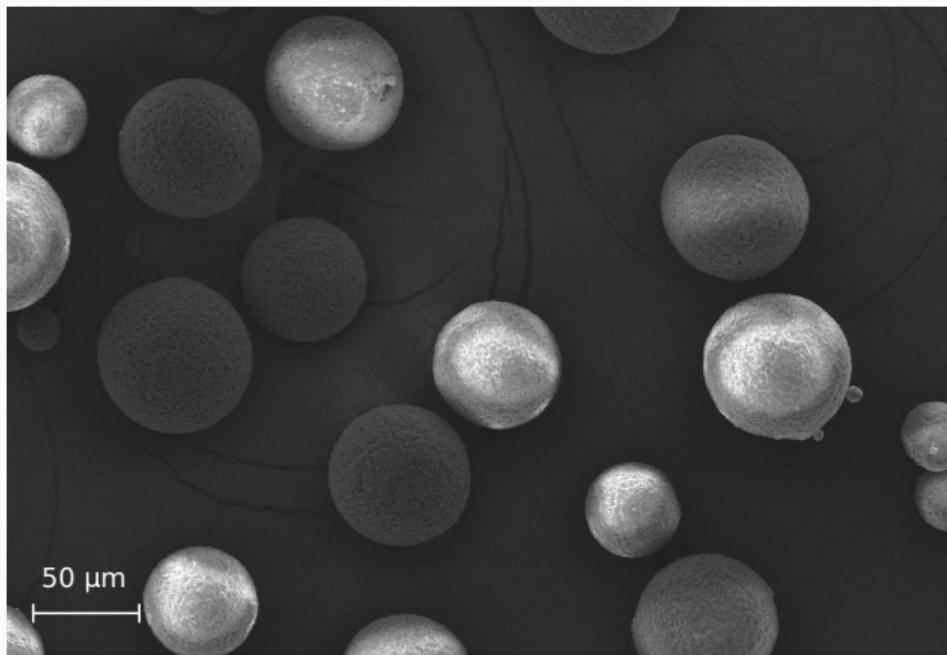
Microscopia a Scansione Elettronica

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



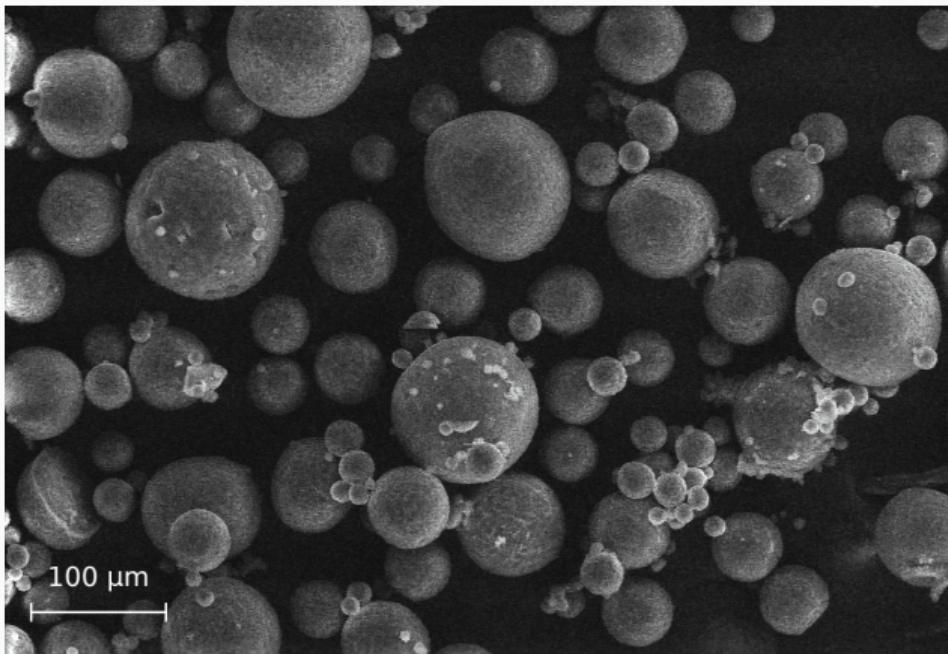
Microscopia a Scansione Elettronica

MAG: 461X



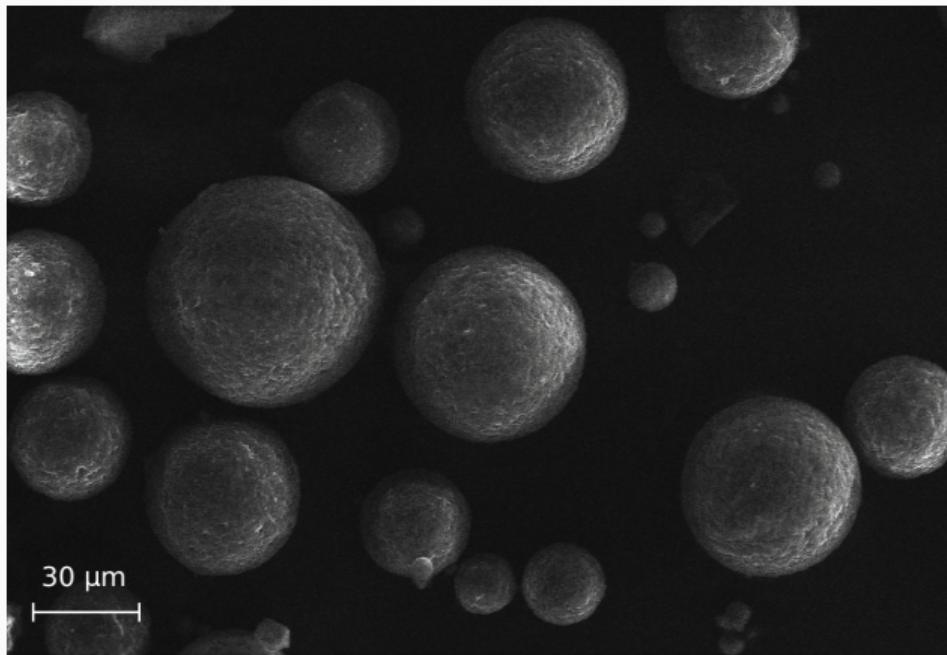
Microscopia a Scansione Elettronica

MAG: 400X



Microscopia a Scansione Elettronica

MAG: 800X



Distribuzione granulometrica

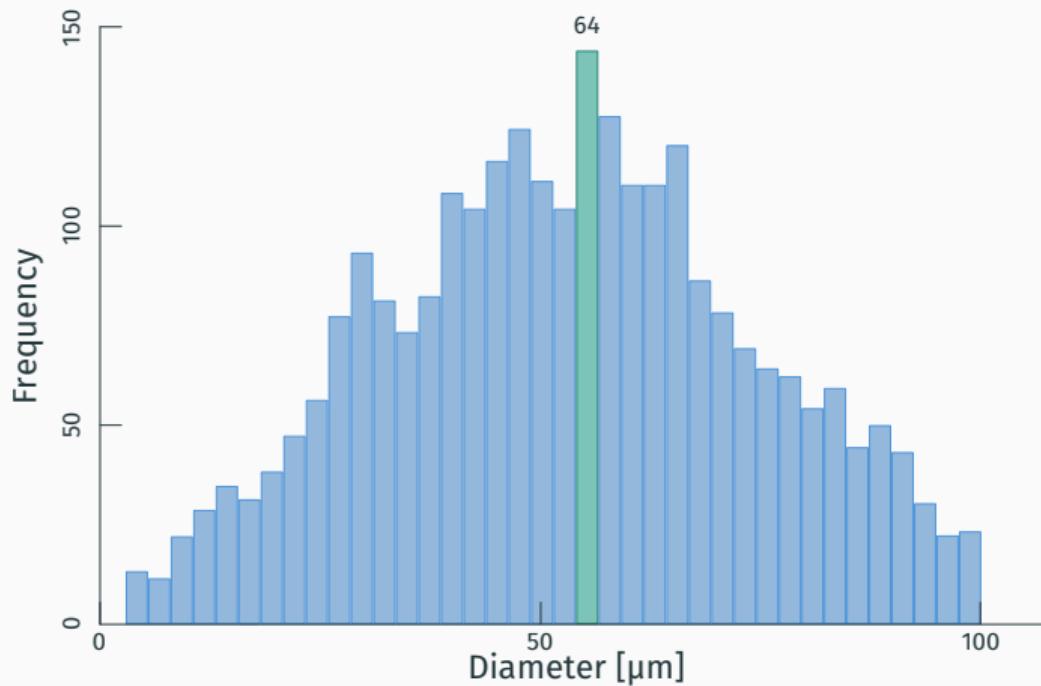
La distribuzione ideale descritta in letteratura per la polvere SLS è tra **20 e 80 μm**

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

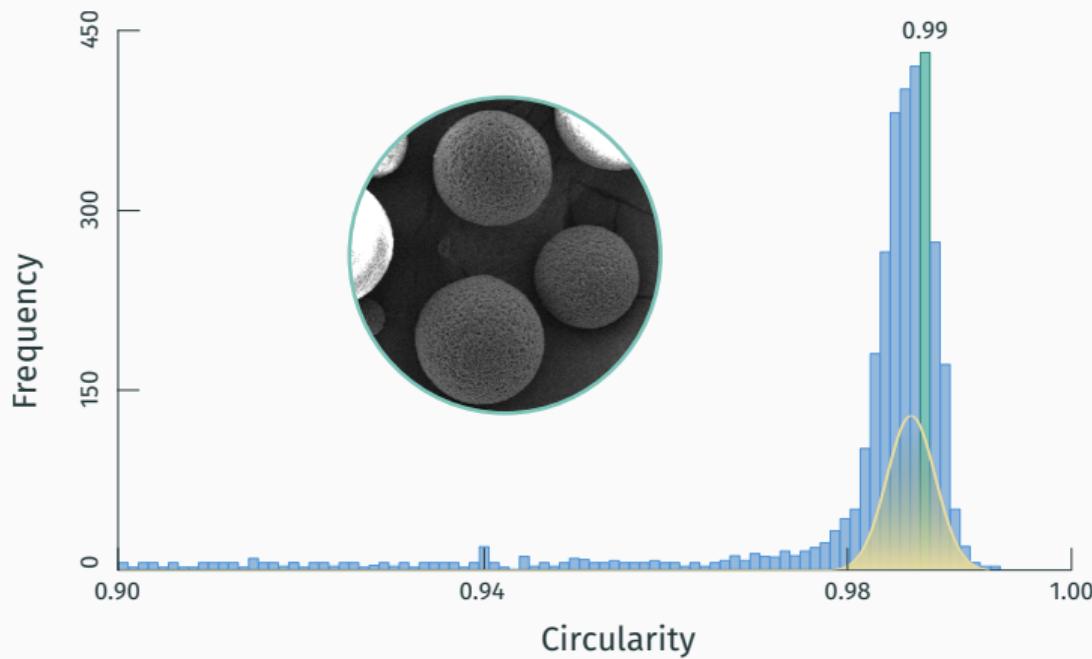
Distribuzione granulometrica

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**?

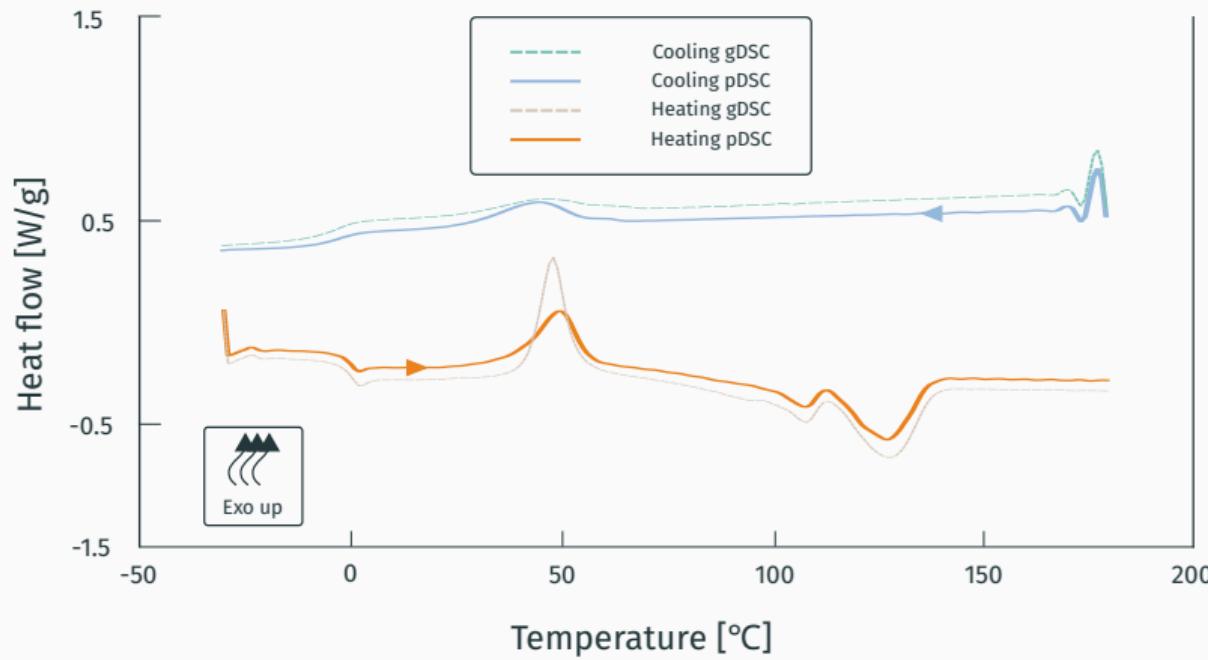
- Temperature di fusione
- Temperature di cristallizzazione

Cosa permette di individuare nei **polimeri**?

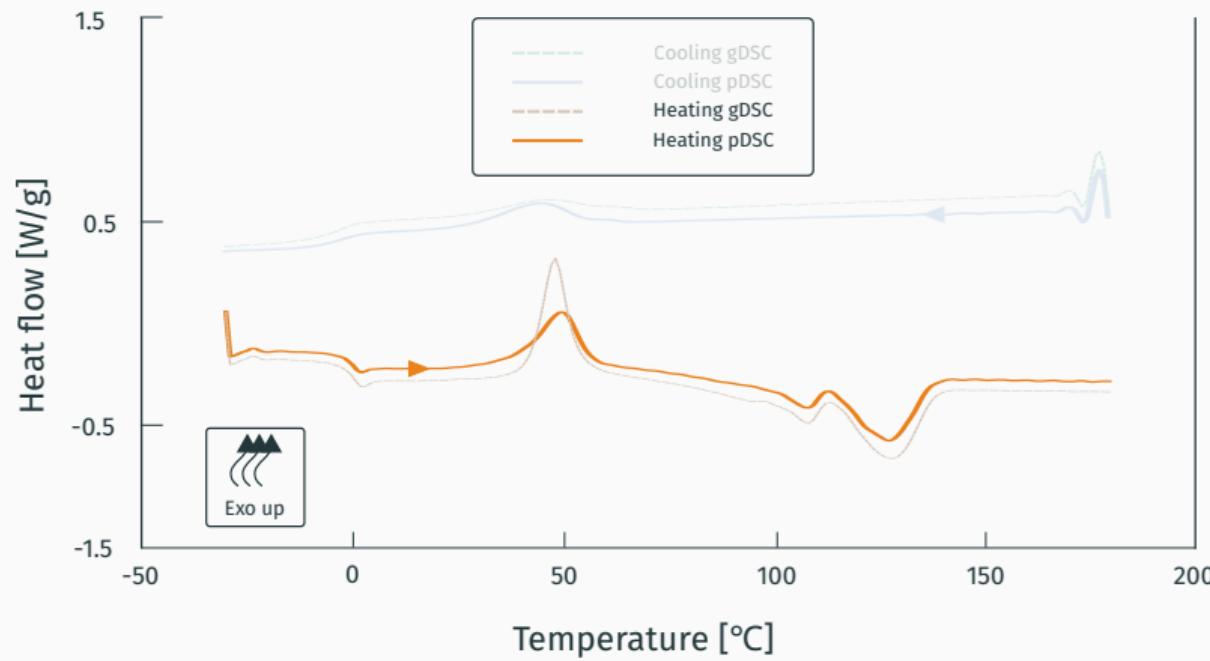
- Temperature di fusione
- Temperature di cristallizzazione
- Finestra di sinterizzazione

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

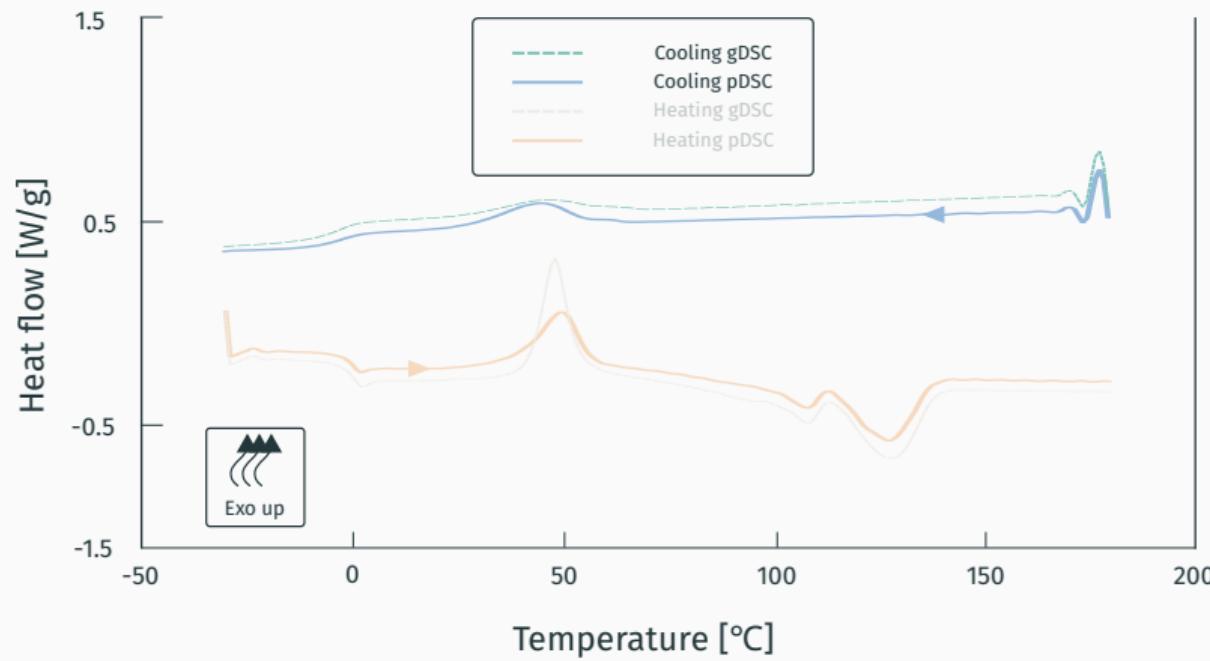
DSC of a pellet and a powder sample



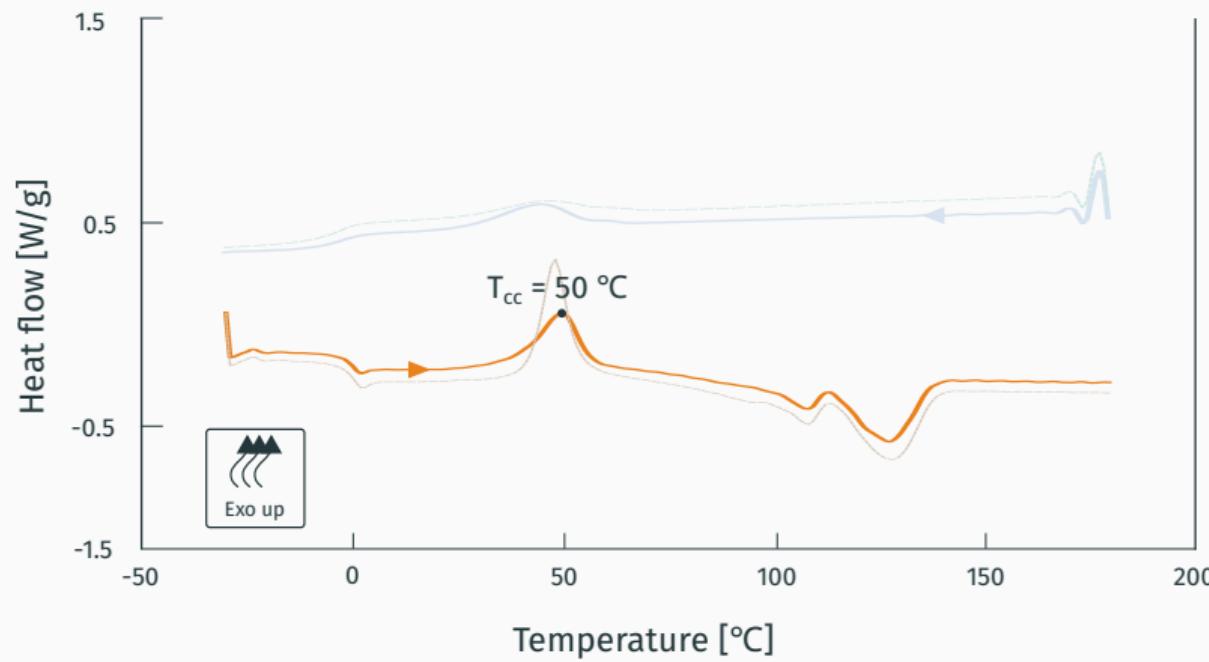
Heating phase



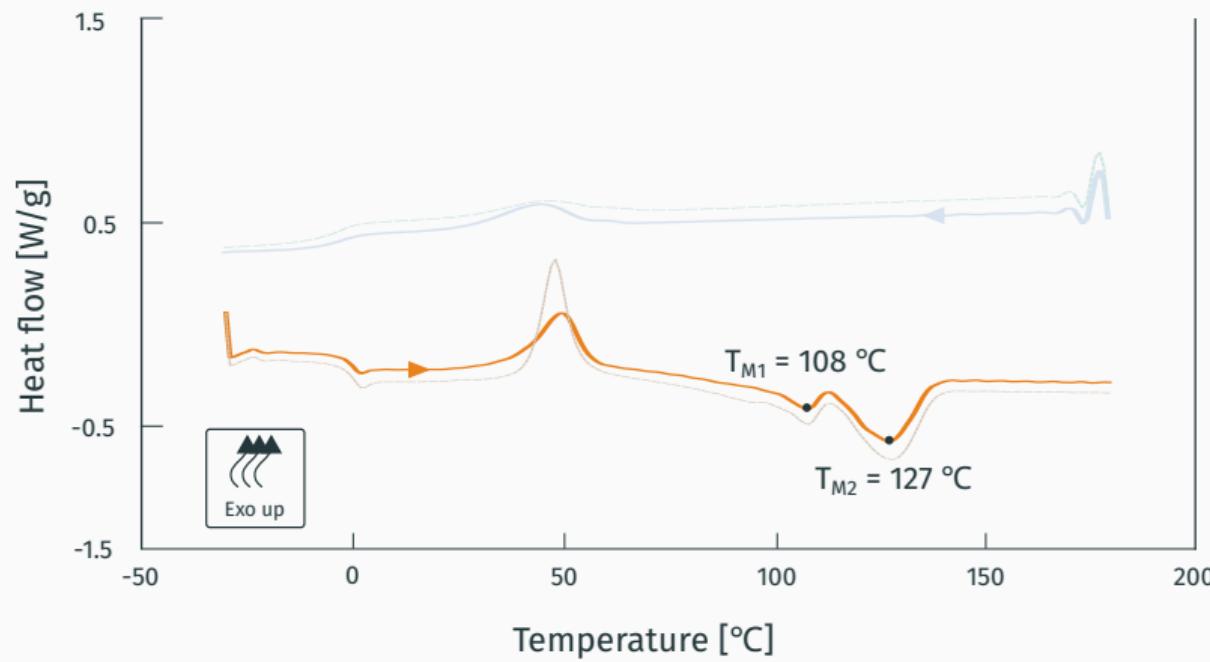
Cooling phase



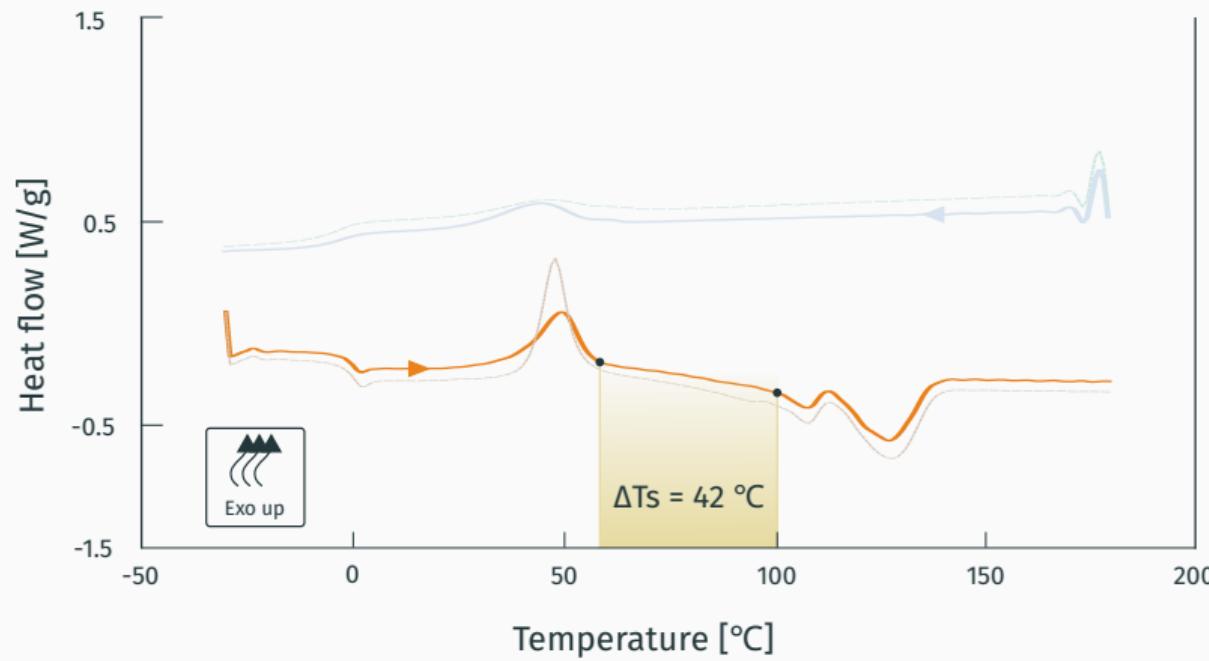
Cold crystallization



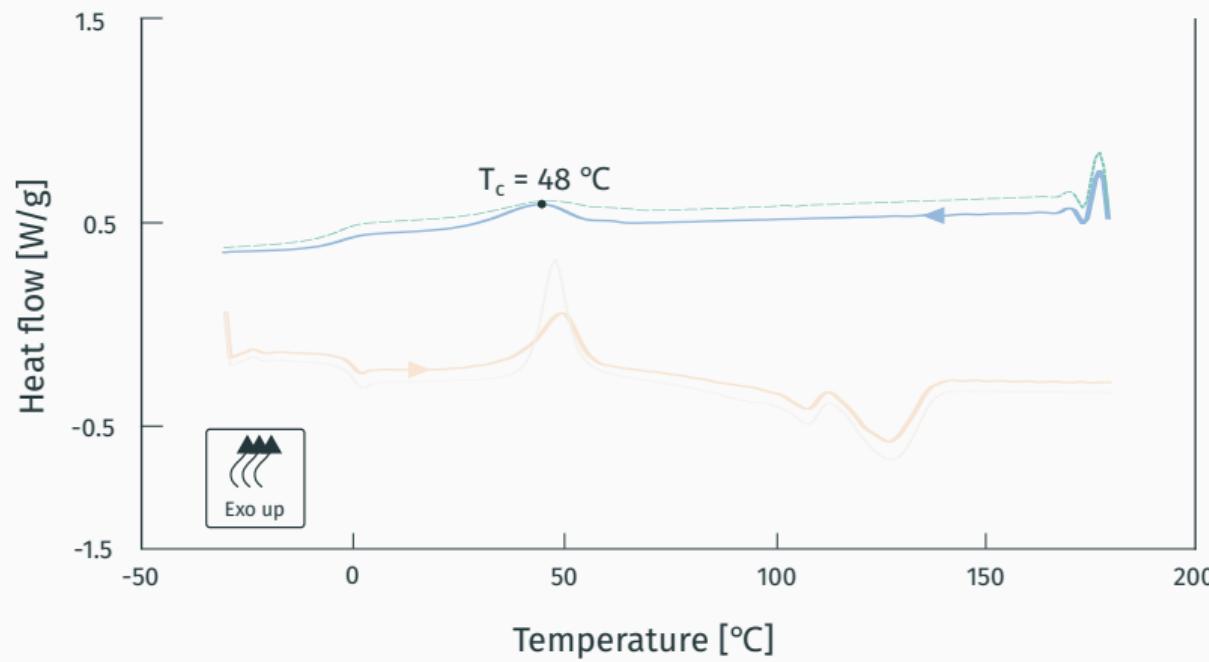
Melting points



Sintering window



Crystallization



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

Analisi termogravimetrica

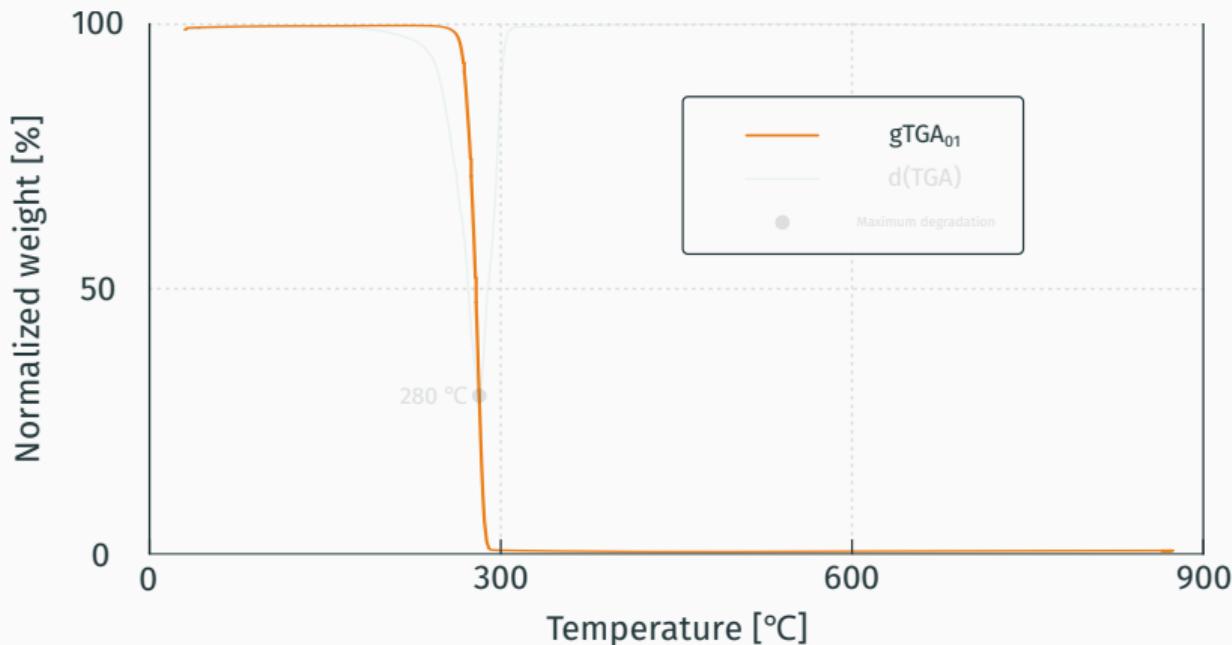
Campioni di **pellet** e **polvere** di PHBH sono stati analizzati per verificare che il processo di precipitazione non alterasse il materiale.

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.

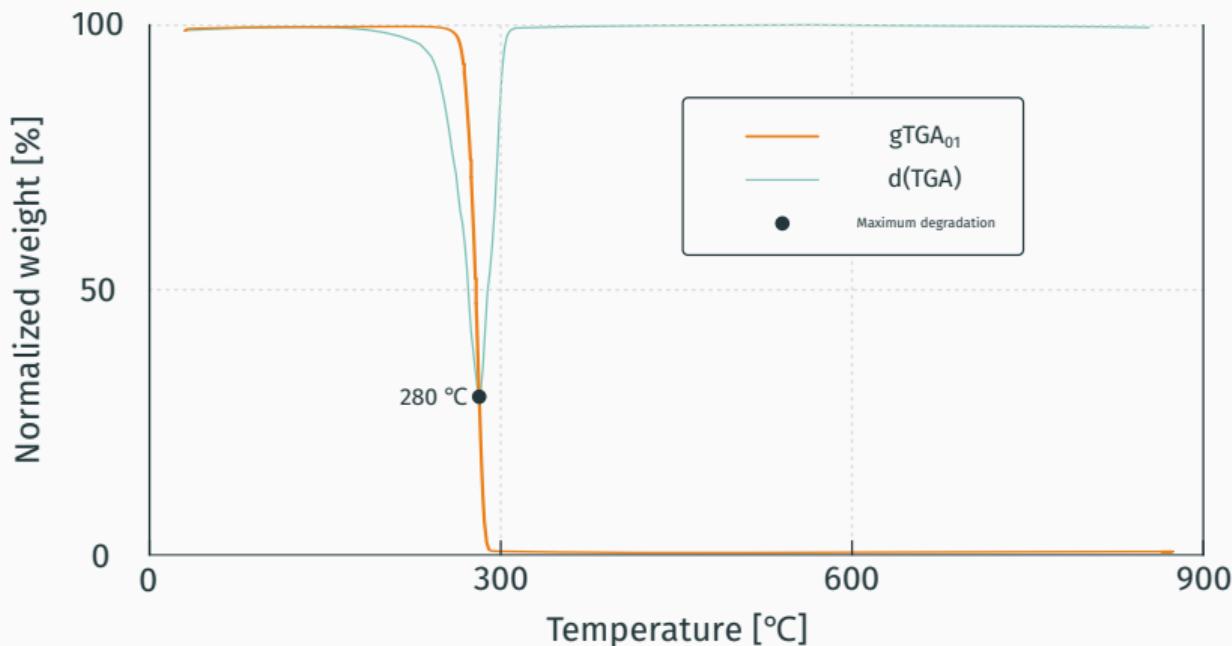
Analisi termogravimetrica

TGA pellet



Analisi termogravimetrica

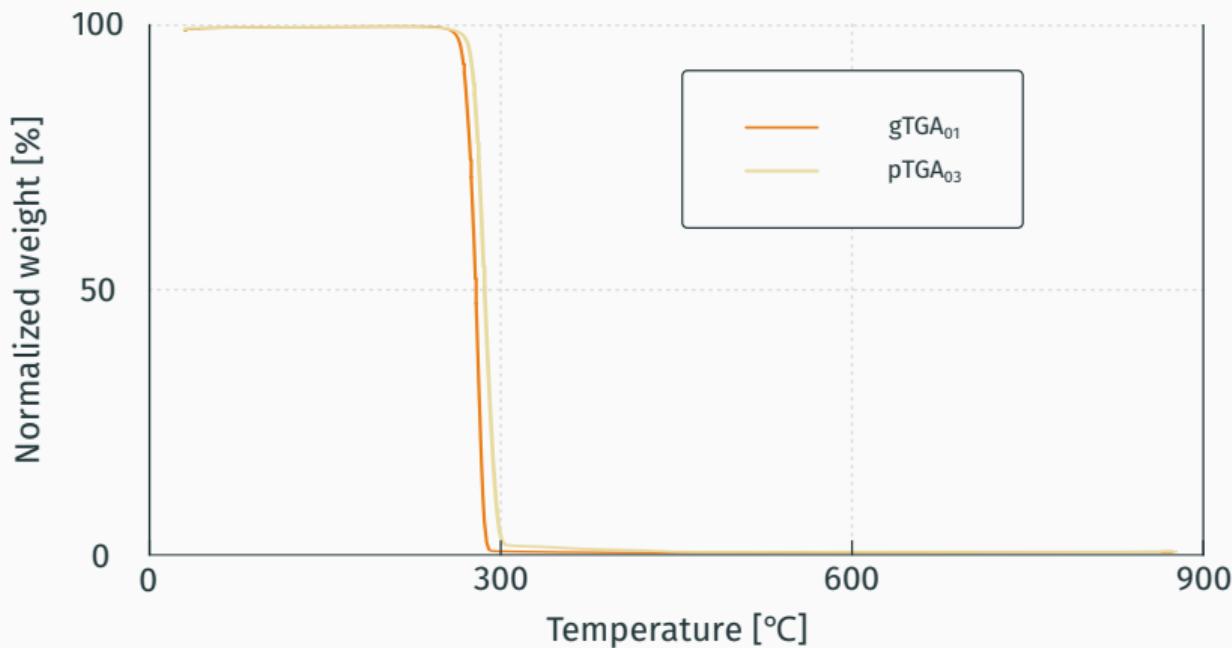
TGA pellet



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

Analisi termogravimetrica

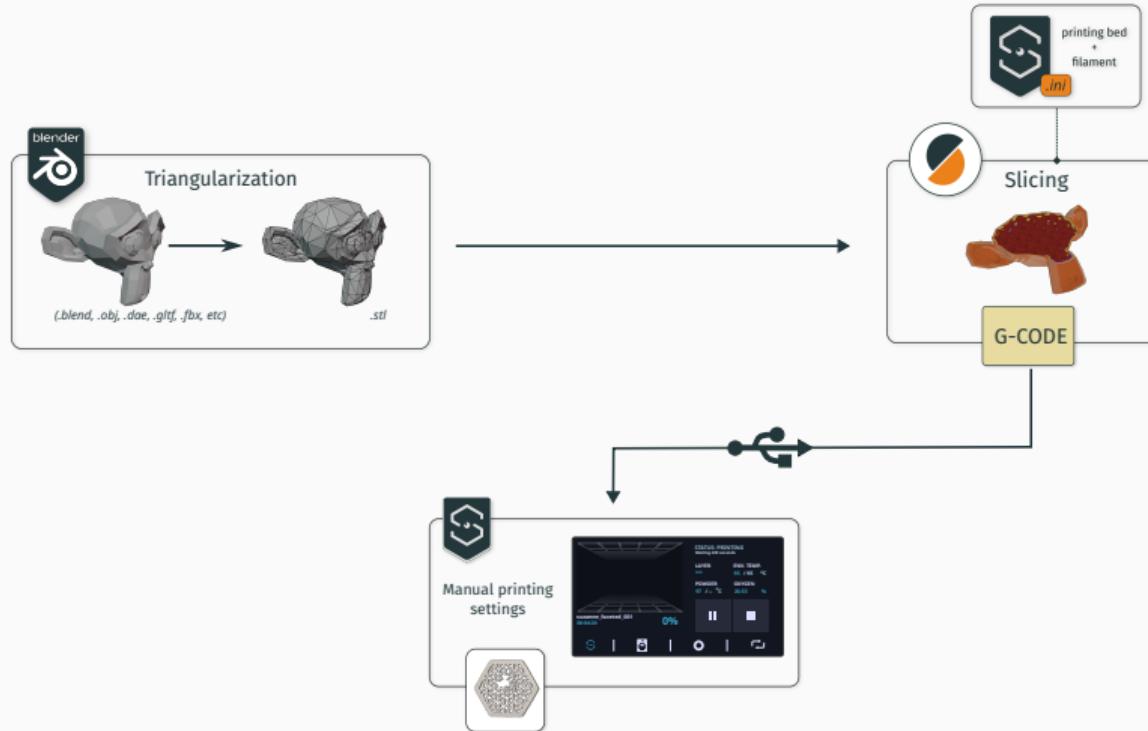
TGA overlap



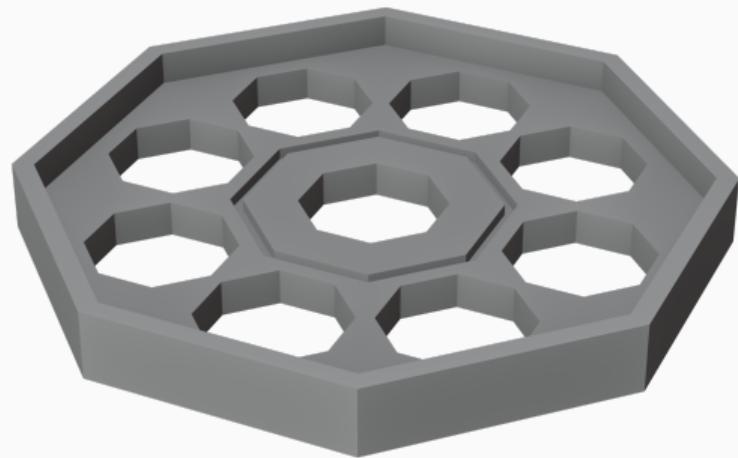
Stampa 3D

Modellazione e Slicing

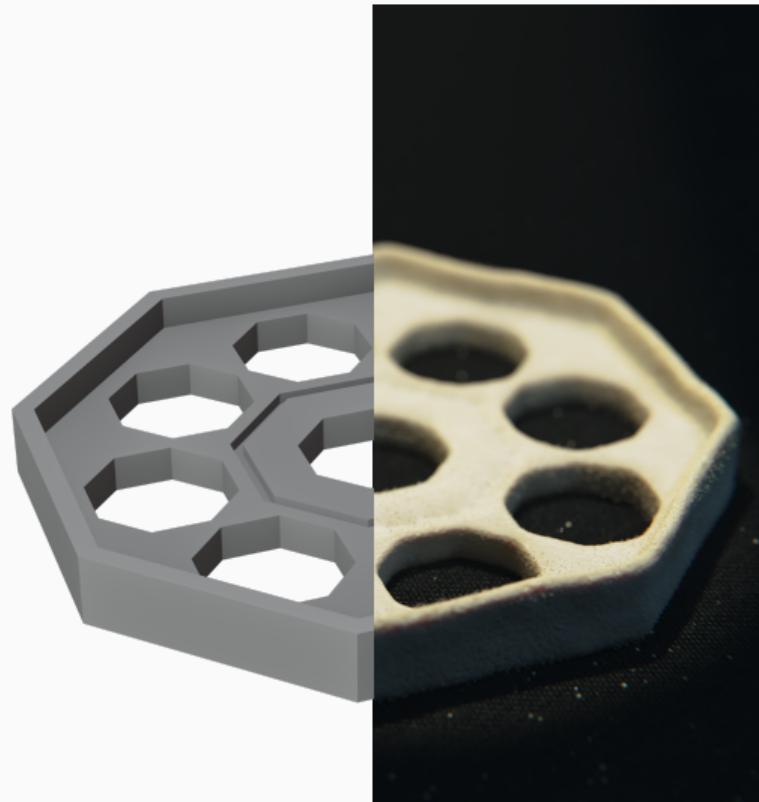
Workflow di modellazione e slicing



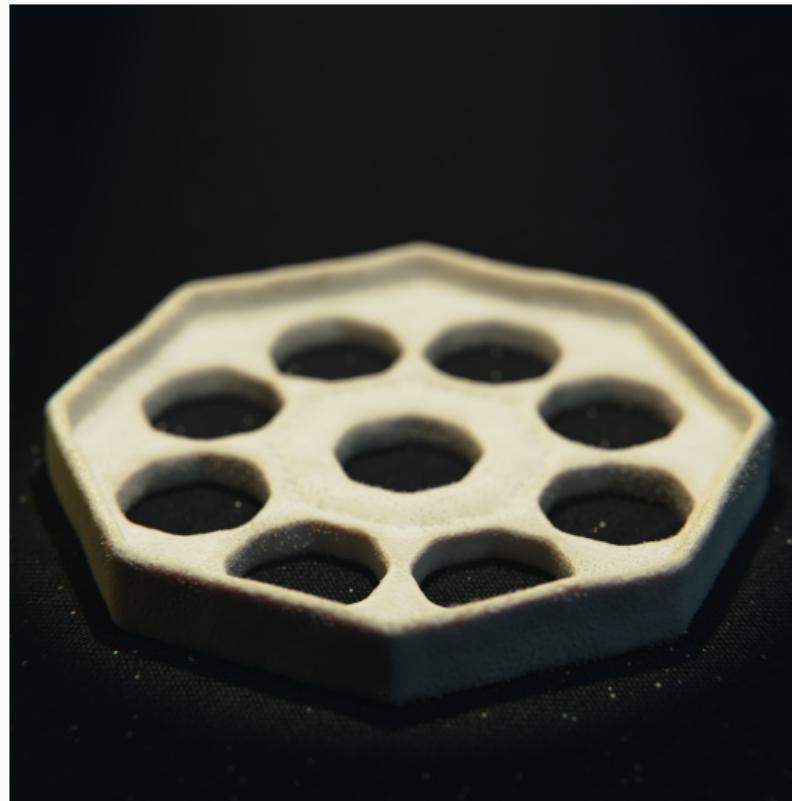
Modellazione e Slicing



Modellazione e Slicing



Modellazione e Slicing



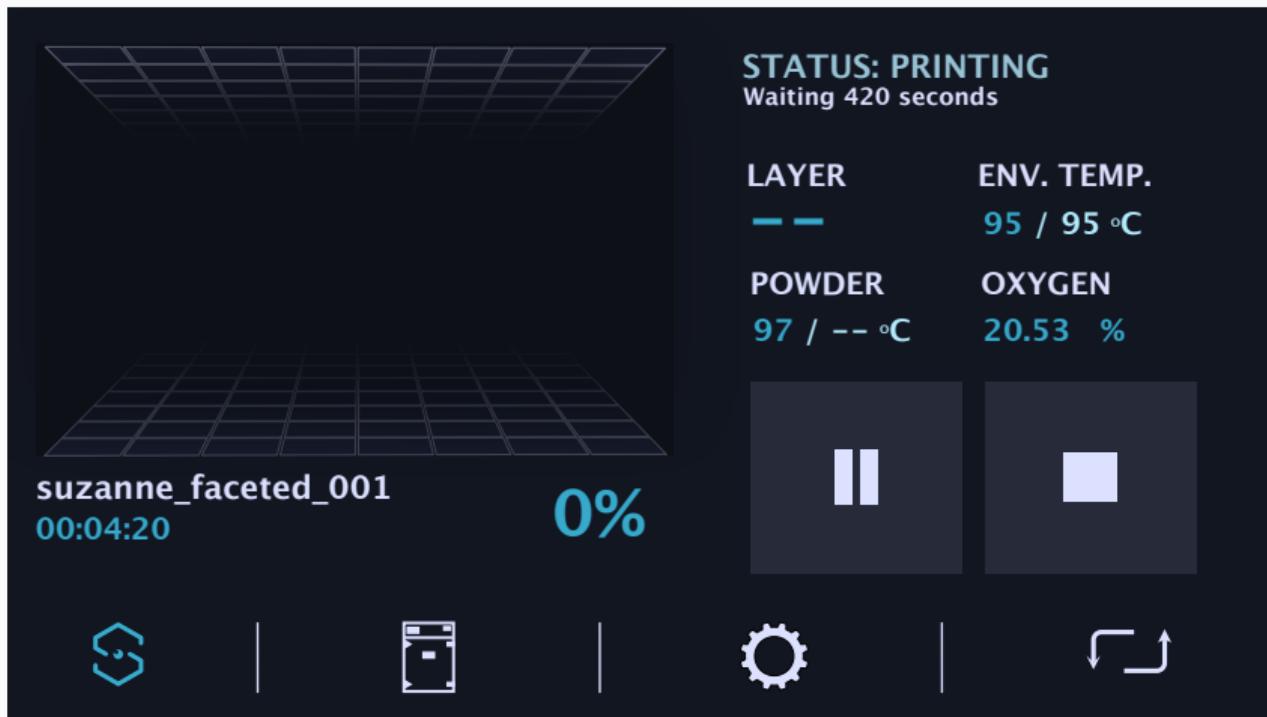
Setup

Sharebot SnowWhite²



Setup

Touch UI



Quali sono i **parametri di stampa** fondamentali?

Quali sono i **parametri di stampa** fondamentali?

- **Temperatura ambientale**

Ottimale tra 85 e 95 °C, a seconda della geometria stampata

Quali sono i **parametri di stampa** fondamentali?

- **Temperatura ambientale**
- **Temperatura del letto di polvere**

Deve rimanere all'interno della finestra di sinterizzazione

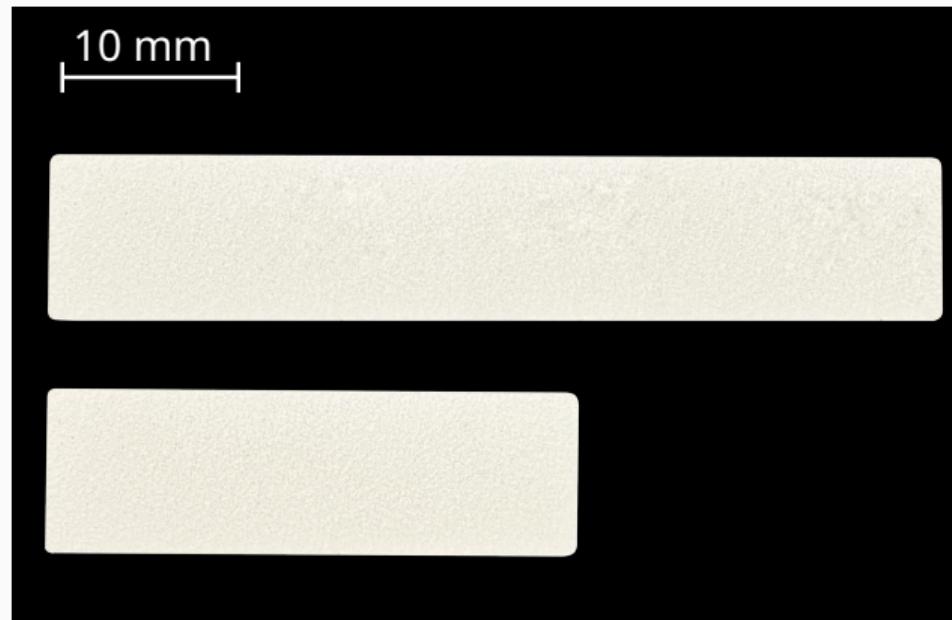
Quali sono i **parametri di stampa** fondamentali?

- **Temperatura ambientale**
- **Temperatura del letto di polvere**
- **Potenza del laser**

Ottimale tra 25 % e il 35 % della potenza massima (14 W), a seconda della geometria stampata

Risultati

Campioni DMA

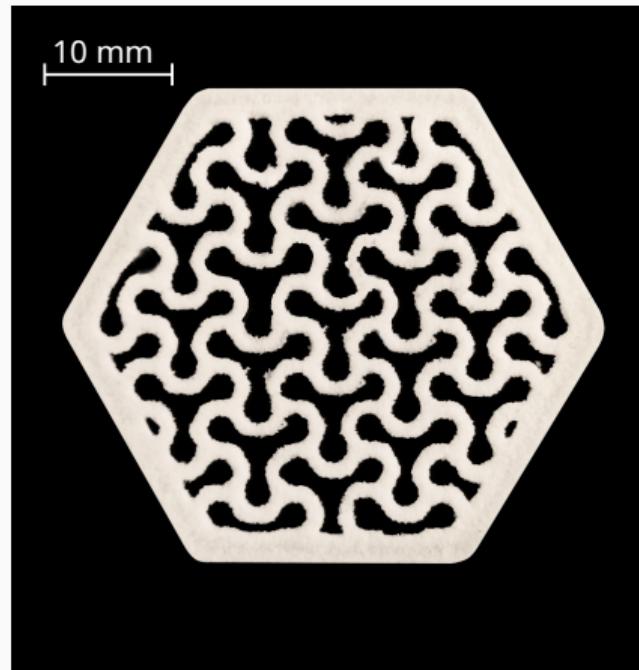


Risultati

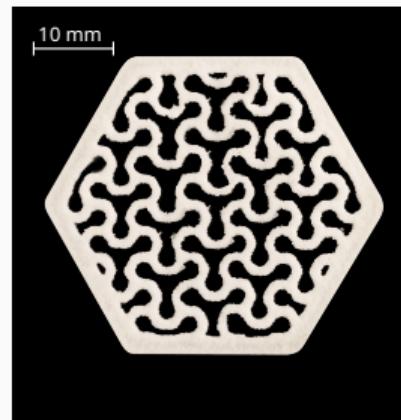


Campioni prismatici, 15 e 10 layer rispettivamente (1.5 e 1.0 mm), stampati con potenza del 25 % (3.5 W) a 90 °C.

Esagono con pattern intricato



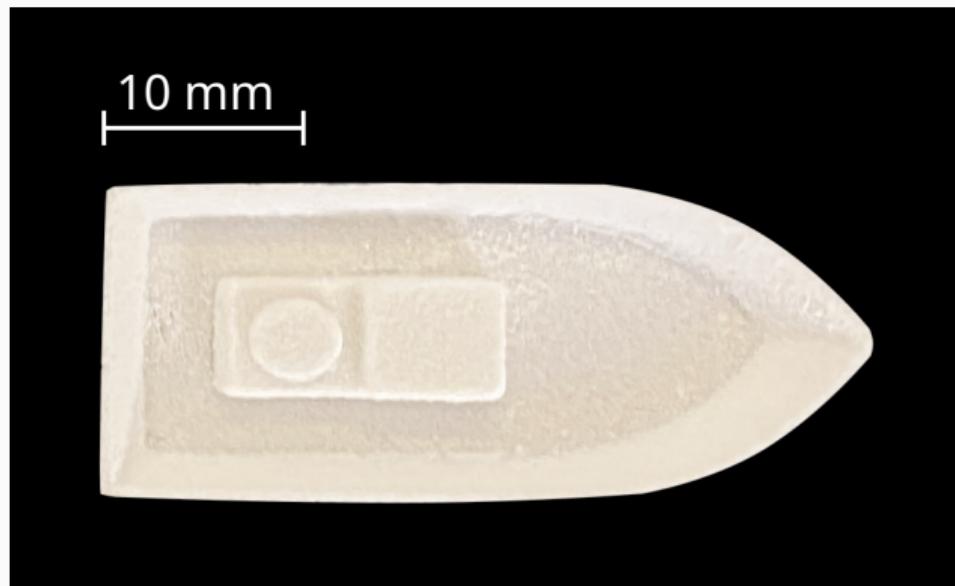
Risultati



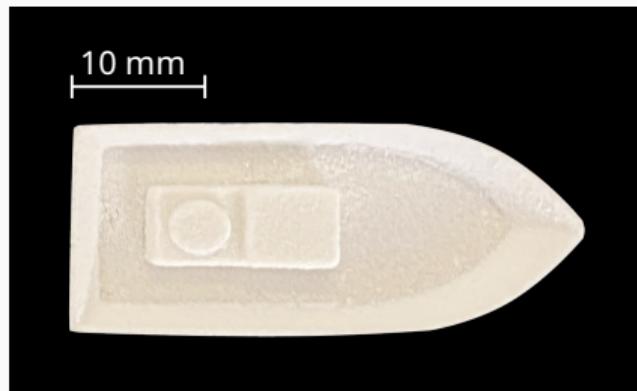
Campione con trama sottile, 15 layer (1.5 mm), stampato con potenza del 35 % (4.9 W) a 87 °C.

Risultati

Imbarcazione con pareti sottili e curve



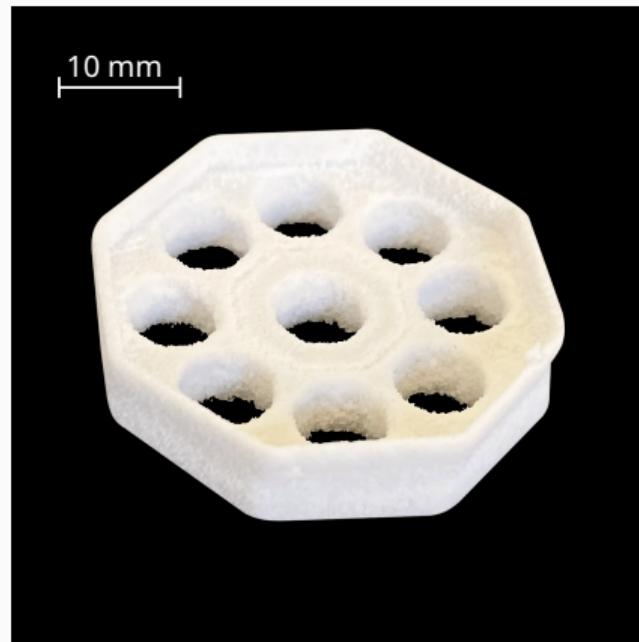
Risultati



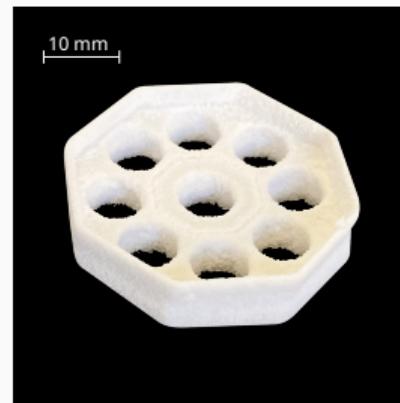
Campione con pareti sottili e curve, 50 layer (5 mm), stampato con potenza del 30 % (4.20 W) a 90 °C.

Risultati

Ottagono con bordo sottile e array di fori ottagonali



Risultati



Campione con bordo sottile e array di fori ottagonali, 55 layer (5.5 mm), stampato con potenza del 35 % (4.9 W) a 95 °C.

L'**analisi meccanica dinamica** (DMA) è un'analisi termica utilizzata per lo studio delle proprietà viscoelastiche dei materiali.

La prova è stata svolta applicando un carico sinusoidale di 1 N a 1 Hz su un campione di prova, al crescere della temperatura.

Quali caratteristiche fondamentali sono state analizzate?

Quali caratteristiche fondamentali sono state analizzate?

- Modulo di conservazione E'

Il modulo di conservazione è indice del comportamento elastico del materiale.

Quali caratteristiche fondamentali sono state analizzate?

- Modulo di conservazione E'
- Modulo di perdita E''

Il modulo di perdita è indice della dissipazione di energia sotto forma di calore.

Quali caratteristiche fondamentali sono state analizzate?

- Modulo di conservazione E'
- Modulo di perdita E''
- Fattore di smorzamento $\tan\delta = \frac{E''}{E'}$

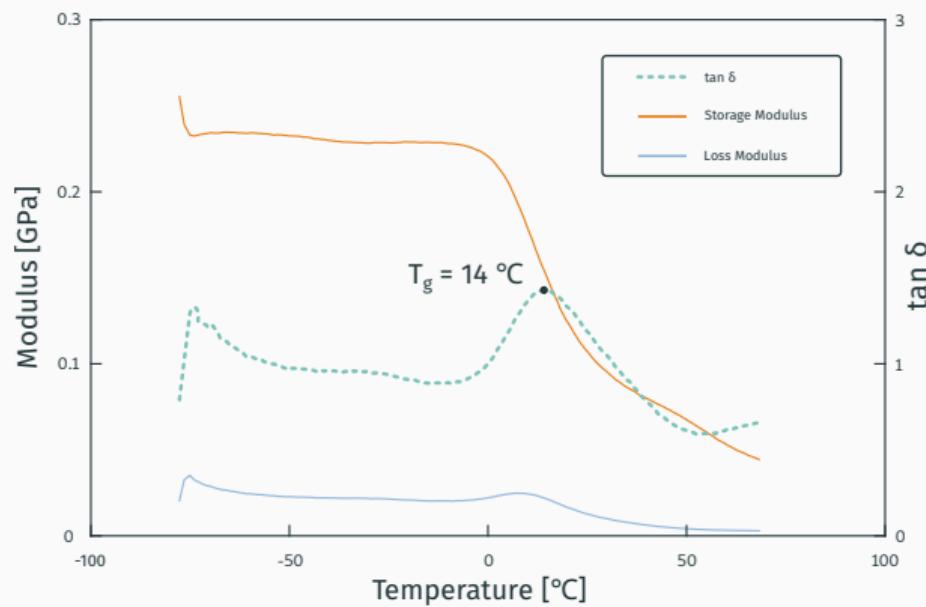
Il fattore di smorzamento è il rapporto tra i due moduli.

Quali caratteristiche fondamentali sono state analizzate?

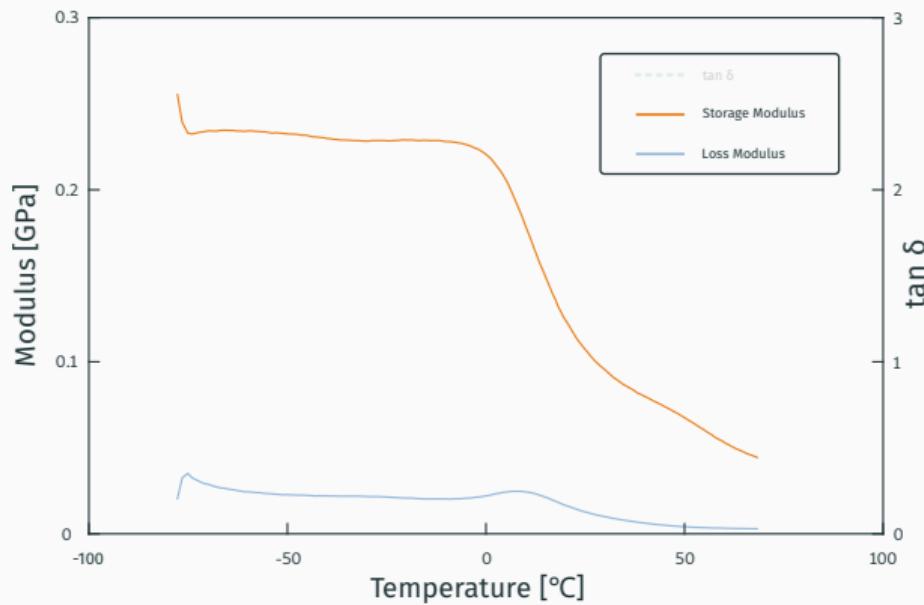
- Modulo di conservazione E'
- Modulo di perdita E''
- Fattore di smorzamento $\tan\delta = \frac{E''}{E'}$
- **Temperatura di transizione vetrosa T_g**

La temperatura di transizione vetrosa è deducibile dal massimo della $\tan\delta$, con maggiore precisione rispetto ad una DSC.

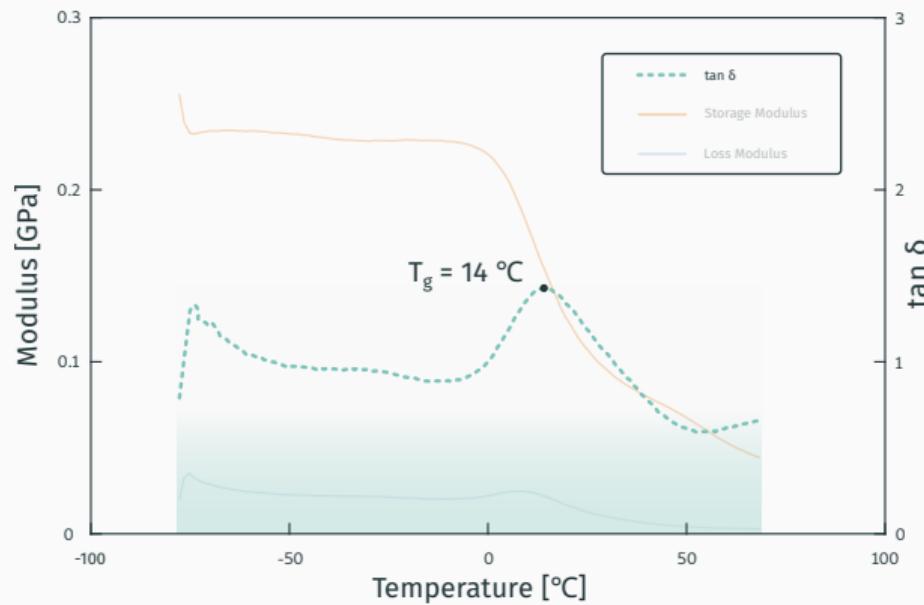
Prova DMA per un campione di PHBH stampato in SLS



Moduli

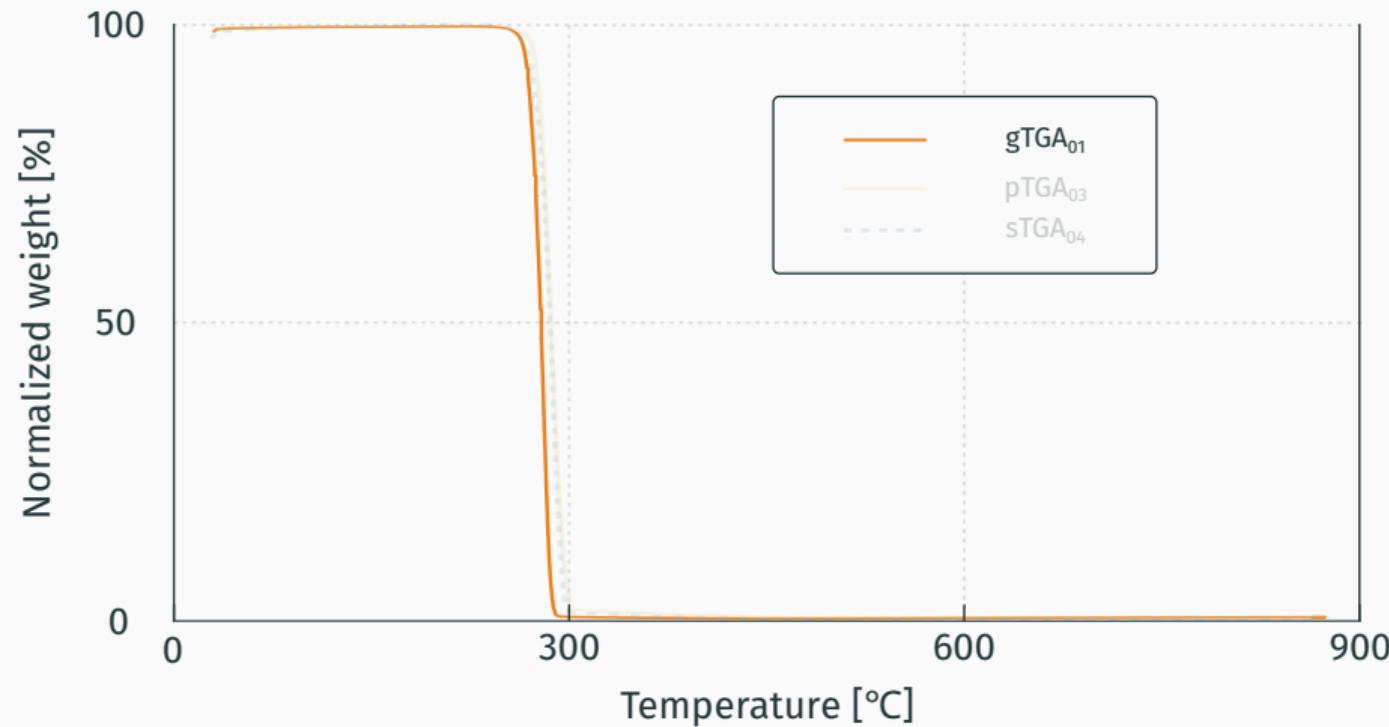


Temperatura di transizione vetrosa

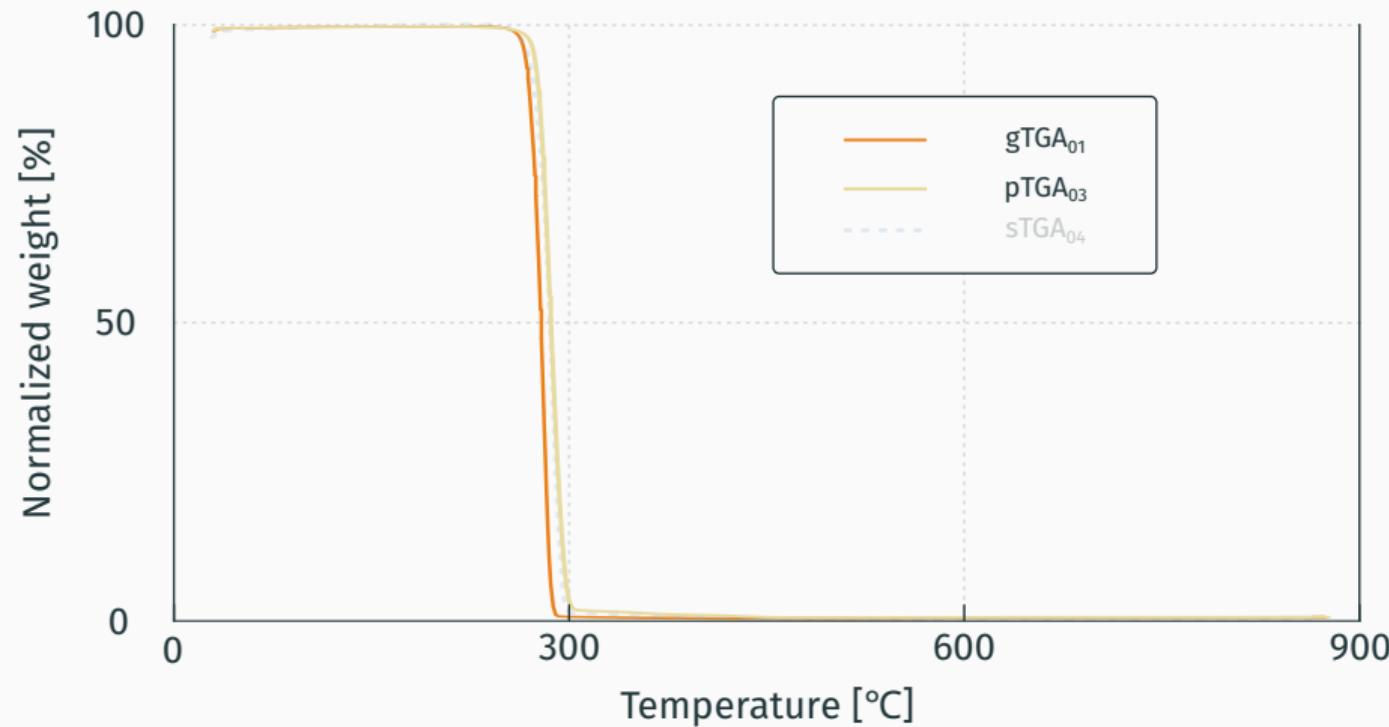


A conferma dell'ottima stabilità termica del PHBH, è stata effettuata un'altra **analisi termogravimetrica**

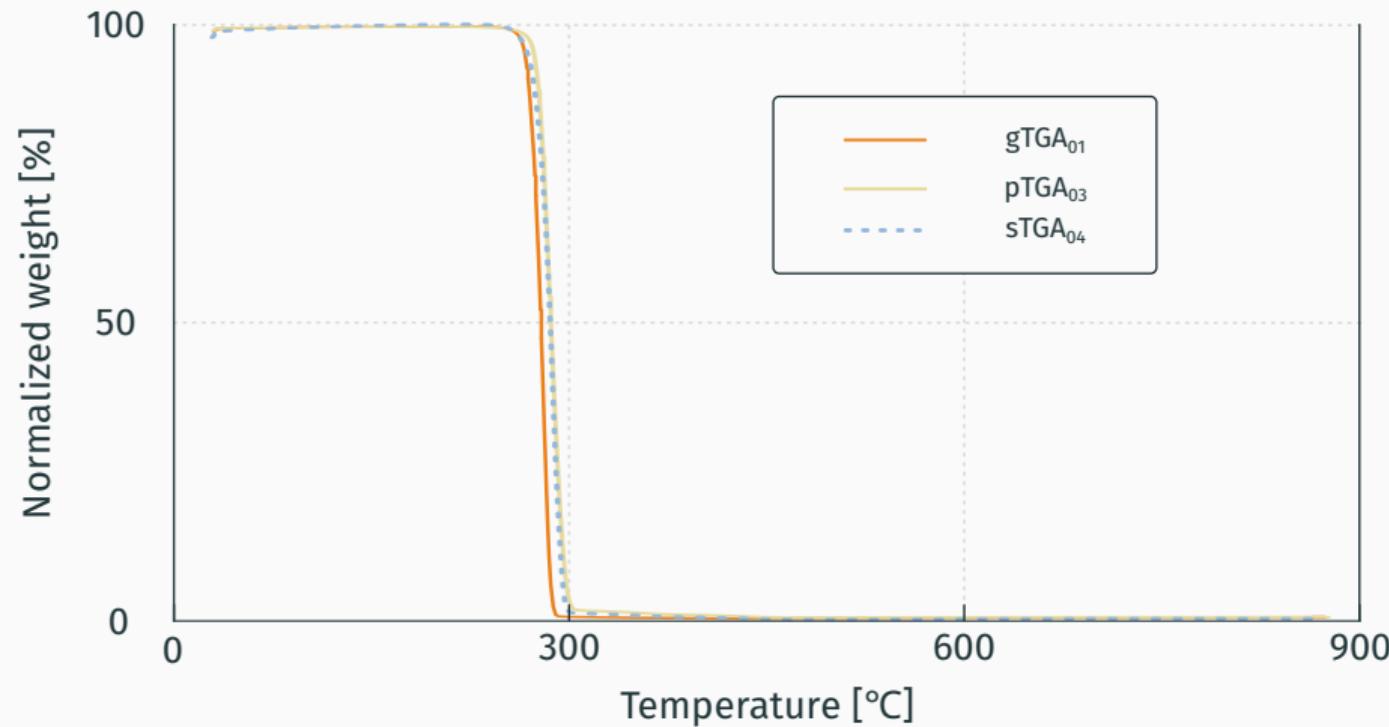
Stabilità termica



Stabilità termica



Stabilità termica



Conclusioni

Risultati ottenuti ben oltre le aspettative ed estremamente **innovativi**:

Risultati ottenuti ben oltre le aspettative ed estremamente **innovativi**:

- Produzione di polvere di PHBH ad **alto rendimento** ed SLS ready

Risultati ottenuti ben oltre le aspettative ed estremamente **innovativi**:

- Produzione di polvere di PHBH ad **alto rendimento** ed SLS ready
- Riproducibilità e **scalabilità** della produzione di polvere

Risultati ottenuti ben oltre le aspettative ed estremamente **innovativi**:

- Produzione di polvere di PHBH ad **alto rendimento** ed SLS ready
- Riproducibilità e **scalabilità** della produzione di polvere
- Stampa **SLS** di elevata risoluzione e con ottima **stabilità termica**

Risultati ottenuti ben oltre le aspettative ed estremamente **innovativi**:

- Produzione di polvere di PHBH ad **alto rendimento** ed SLS ready
- Riproducibilità e **scalabilità** della produzione di polvere
- Stampa **SLS** di elevata risoluzione e con ottima **stabilità termica**
- Enorme **potenziale applicativo**

Il lavoro è parte di una pubblicazione, al momento in peer review, per la rivista
Materials Today Sustainability:

Il lavoro è parte di una pubblicazione, al momento in peer review, per la rivista
Materials Today Sustainability:

Novel 3D Printable Bio-based and Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) Microspheres for Selective Laser Sintering Applications

A. Giubilini, G. Colucci, G. De Trane, F. Lupone, C. Badini, P. Minetola, F. Bondioli,
M. Messori

Grazie per l'attenzione

References

- [1] F.M. Abdullah A. Alfaify M. Saleh and A.M. Al-Ahmari. "Design for Additive Manufacturing: A Systematic Review". In: *Sustainability* 12 (2020). DOI: 10.3390/su12197936.
- [2] Federico Lupone; Elisa Padovano; Francesco Casamento; Claudio Badini. "Process Phenomena and Material Properties in Selective Laser Sintering of Polymers: A Review". In: *Materials* (2021).

Bibliografia ii

- [3] Maximilian A Dechet and Jochen Schmidt. "On the Development of Polymer Particles for Laser Powder Bed Fusion via Precipitation". eng. In: *Procedia CIRP* 94 (2020), pp. 95–99. ISSN: 2212-8271.
- [4] Alberto Giubilini et al. "Advantages of Additive Manufacturing for Biomedical Applications of Polyhydroxyalkanoates". In: *Bioengineering* 8.2 (2021). ISSN: 2306-5354. DOI: 10.3390/bioengineering8020029.
- [5] Z. Asiedu J. Nikiema. "A review of the cost and effectiveness of solutions to address plastic pollution". In: *Environmental Science and Pollution Research* 29 (2022). DOI: 10.1007/s11356-021-18038-5.

- [6] T. Pan et al. “Selective laser sintering 3D printing of biomedical polymer materials”. Chinese. In: *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering* 32.3 (2016), pp. 178–183.