



# 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

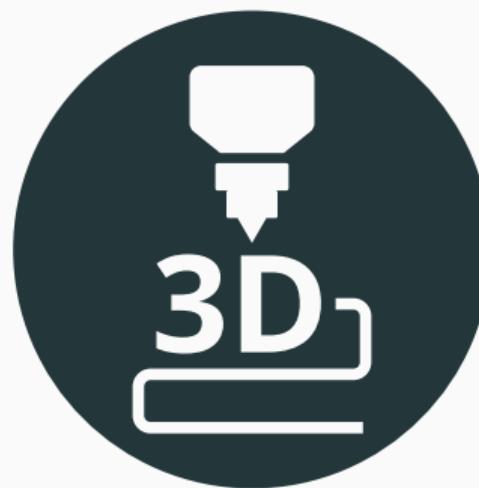
Possono essere rilavorati e riutilizzati per altri scopi

## 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

---

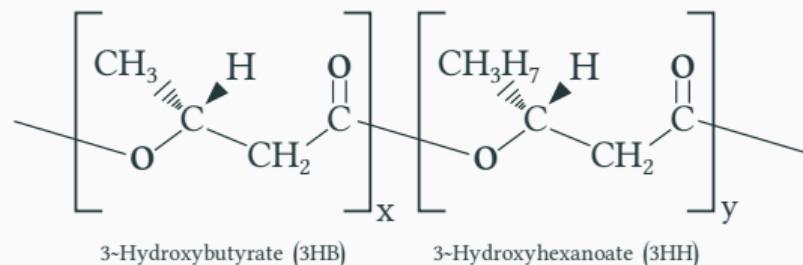
**PHBH**

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

## 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

---

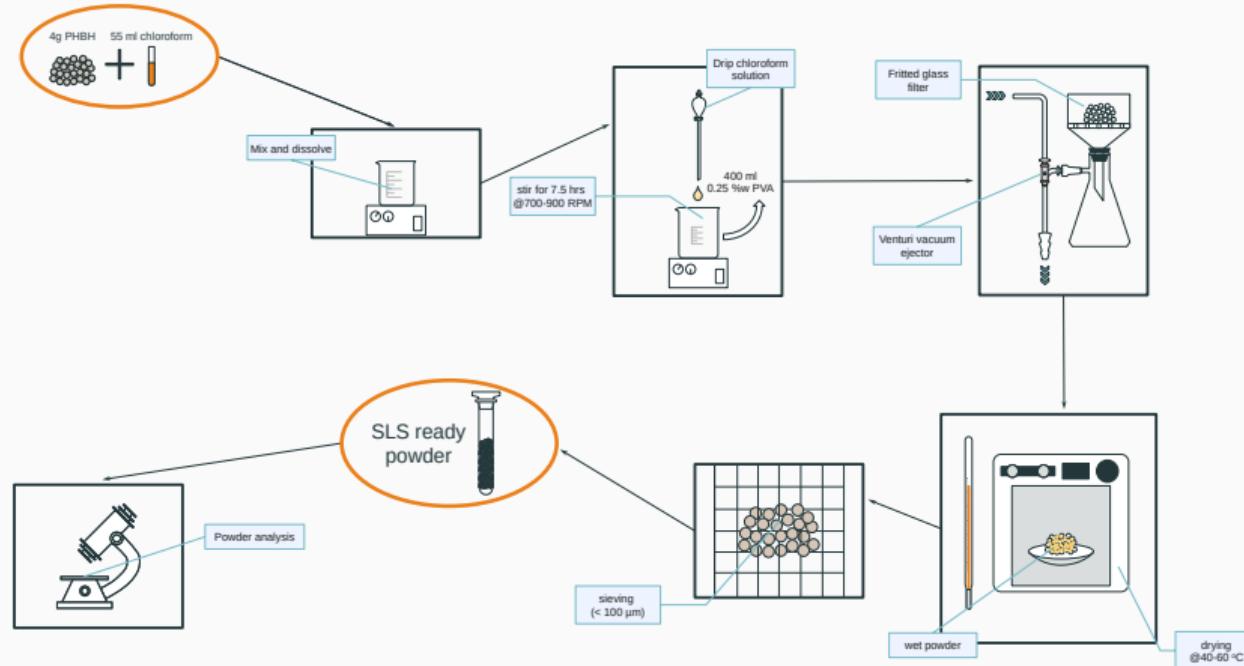
- Rendimenti più alti rispetto alla macinatura criogenica
- Polveri con una distribuzione di dimensioni più uniforme

## Produzione della polvere

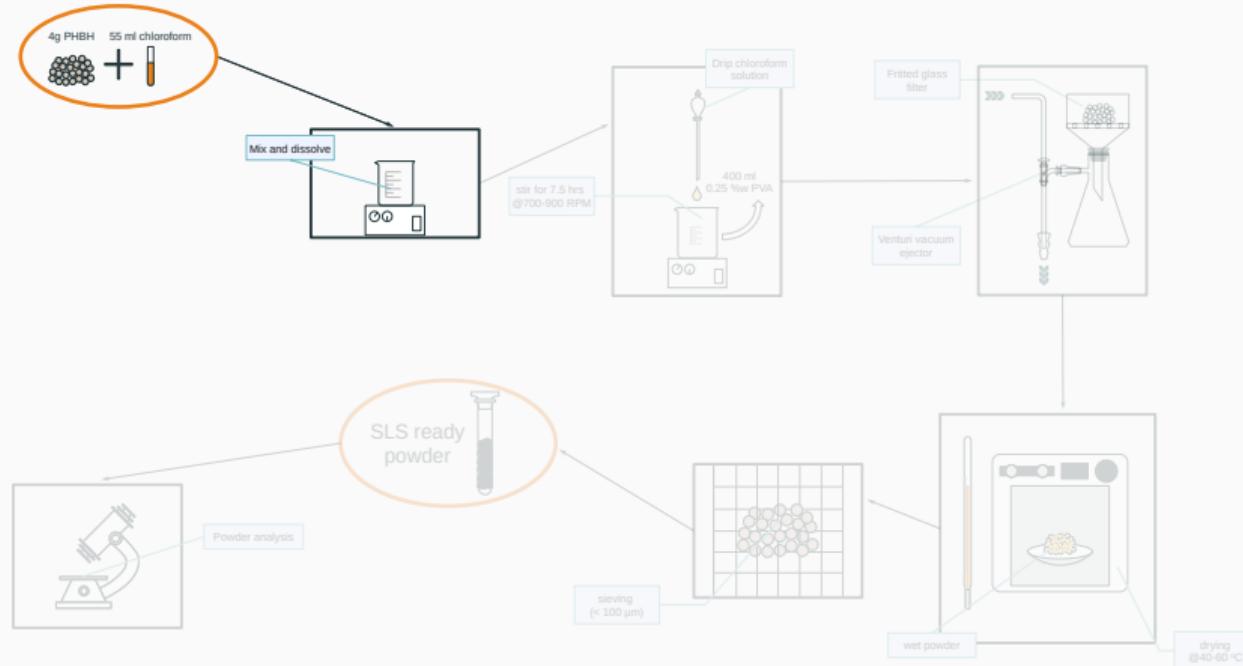
---

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

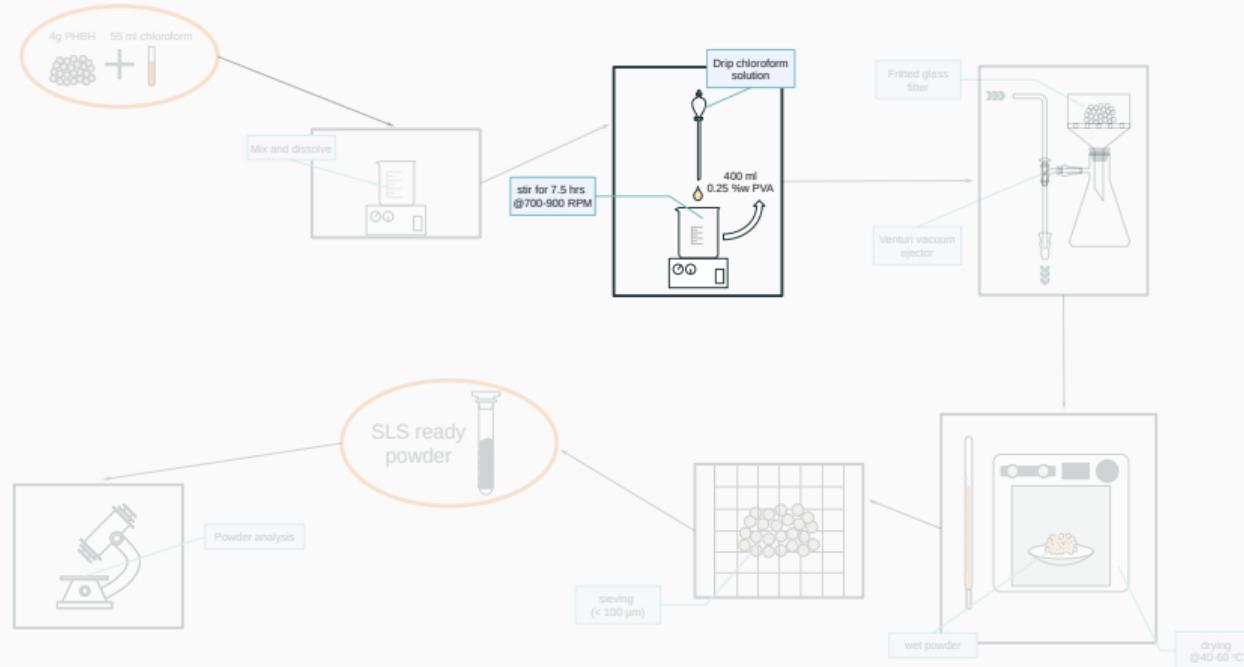
# Precipitazione chimica



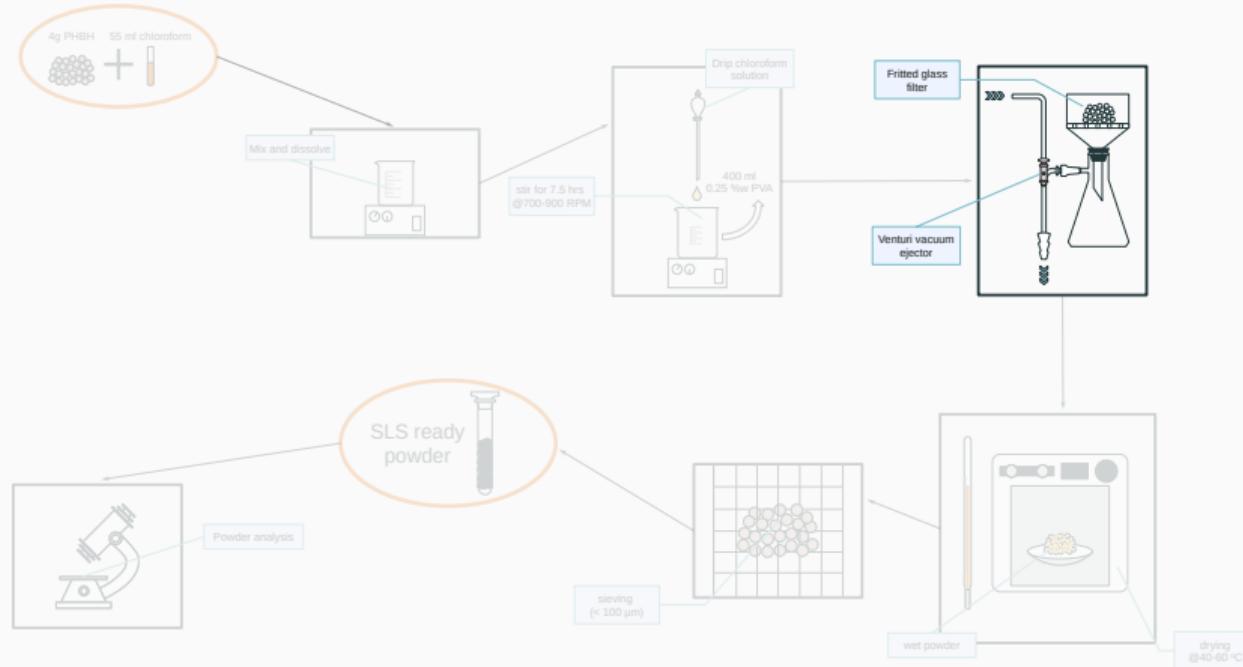
# Precipitazione chimica



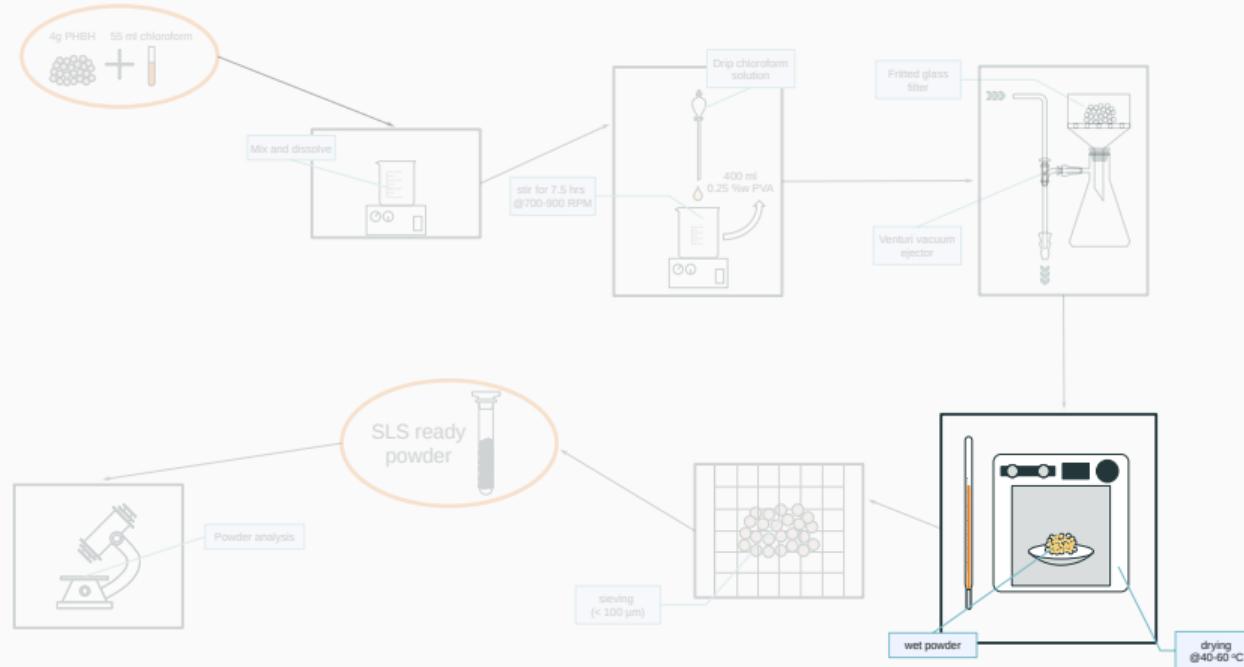
# Precipitazione chimica



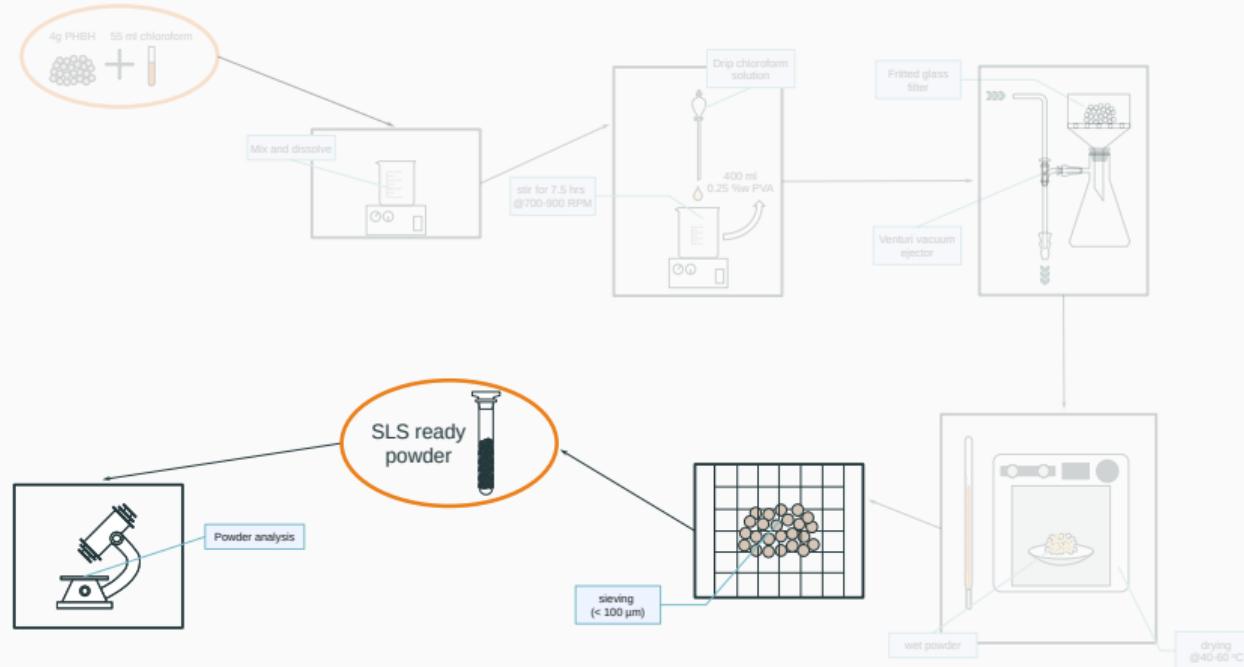
# Precipitazione chimica



# Precipitazione chimica



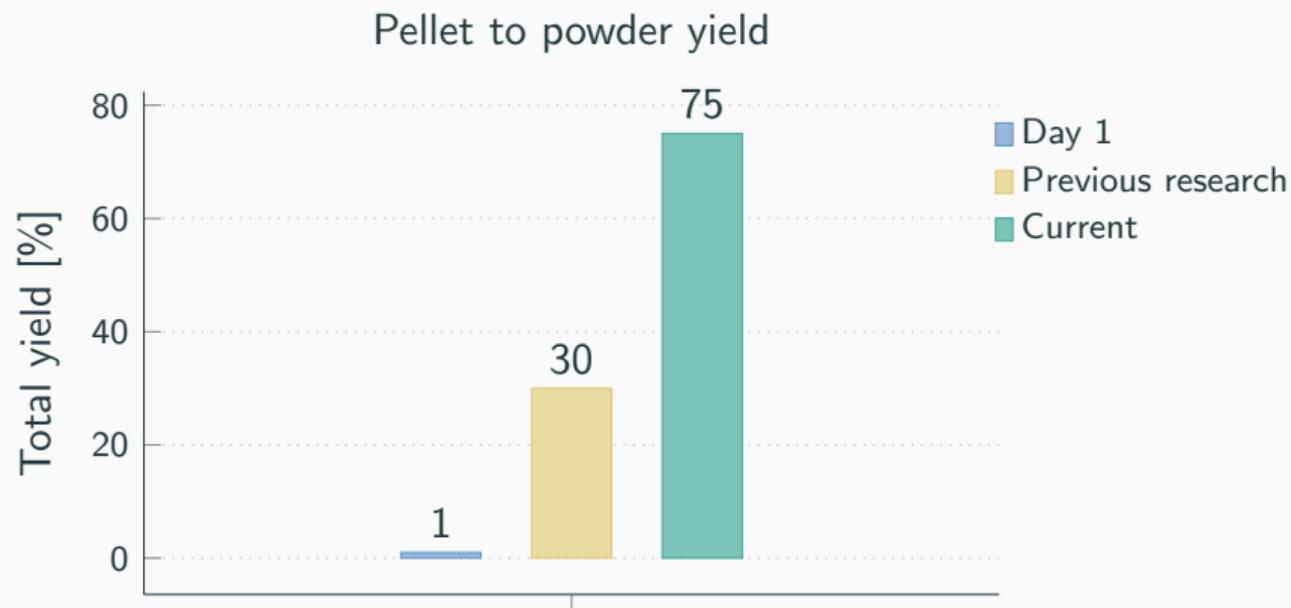
# Precipitazione chimica



## 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

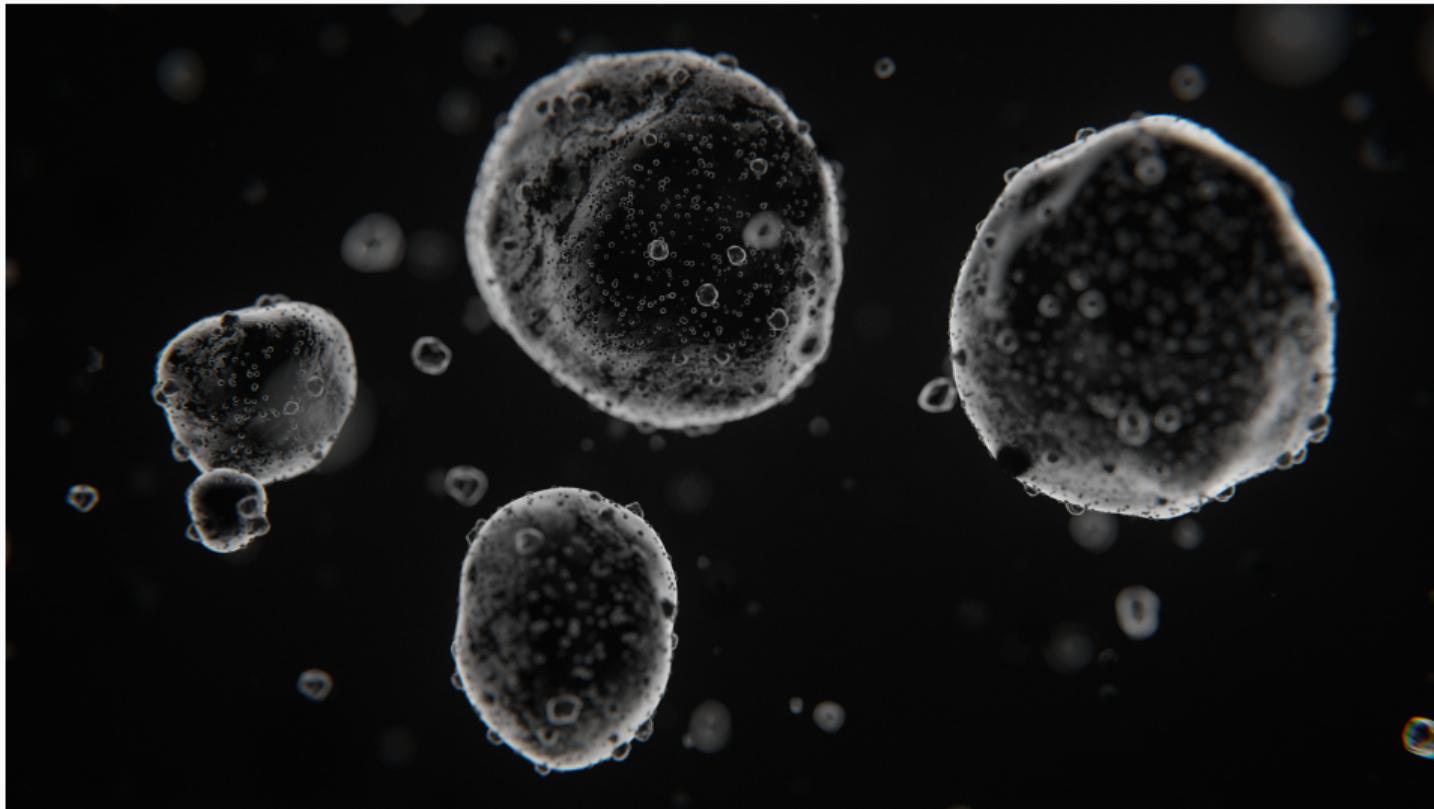
---

- Granulometria
- Morfologia
- Stabilità termica

La polvere deve rimanere termicamente inalterata durante la stampa

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.

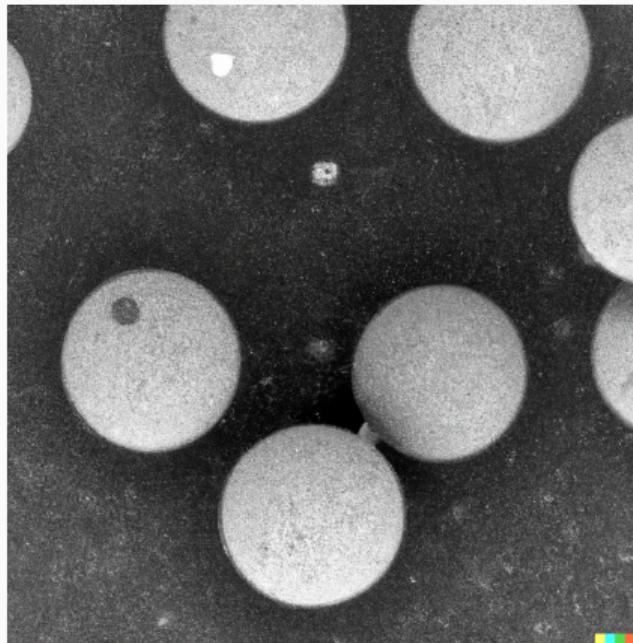
# Microscopia a Scansione Elettronica



Come dovrebbe apparire una polvere SLS ideale?

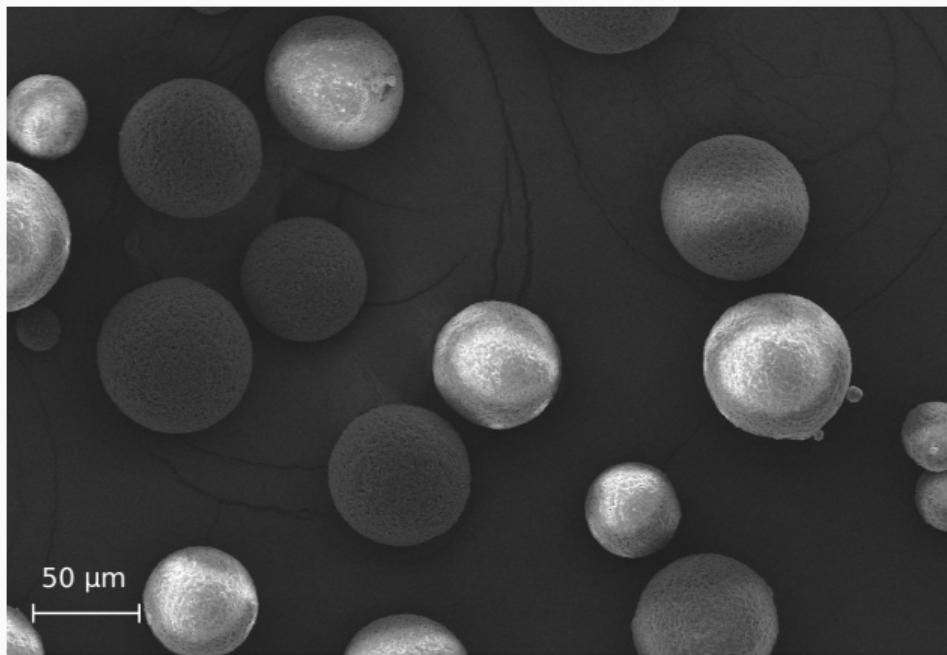
# Microscopia a Scansione Elettronica

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



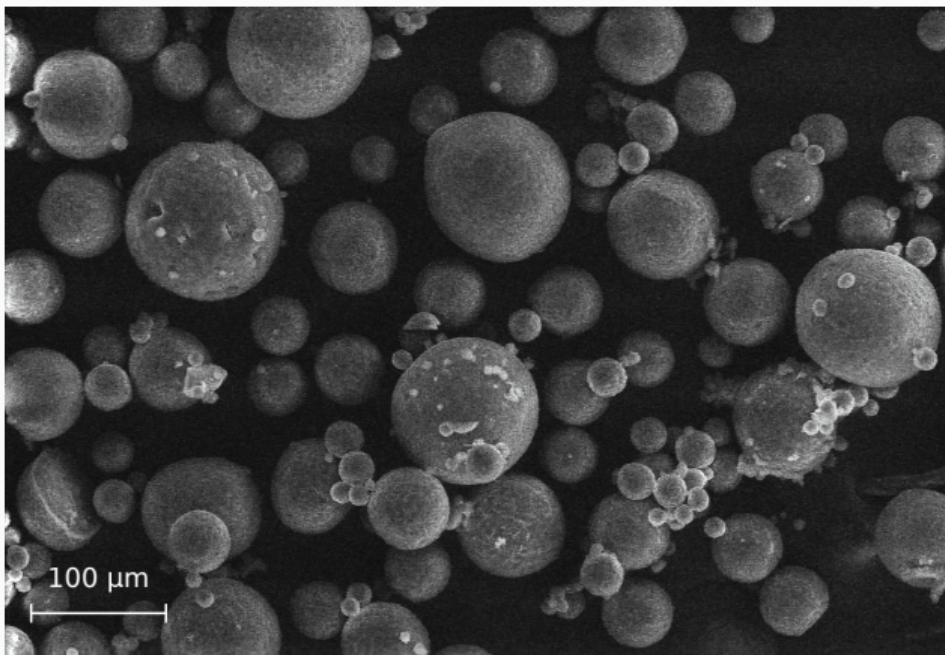
# Microscopia a Scansione Elettronica

MAG: 461X



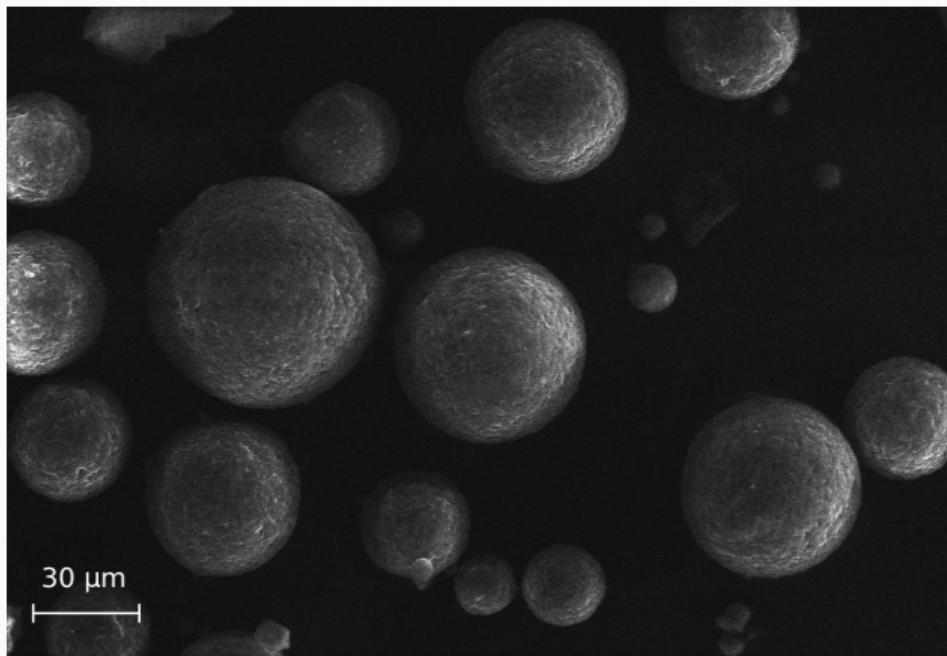
# Microscopia a Scansione Elettronica

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  $\mu m$**

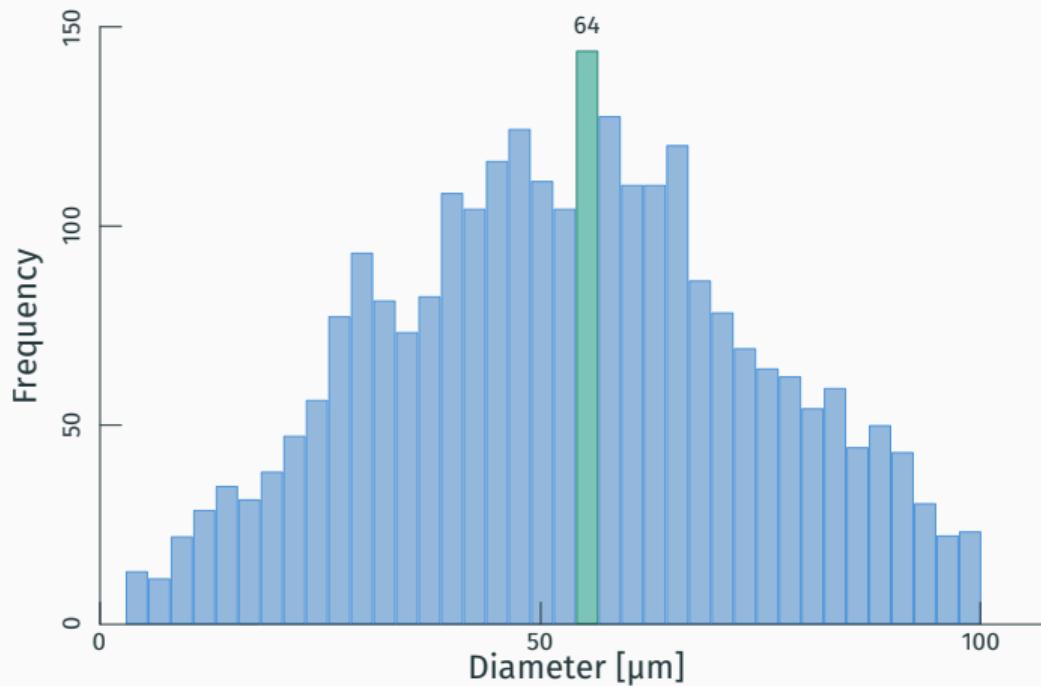
## Distribuzione granulometrica

---

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

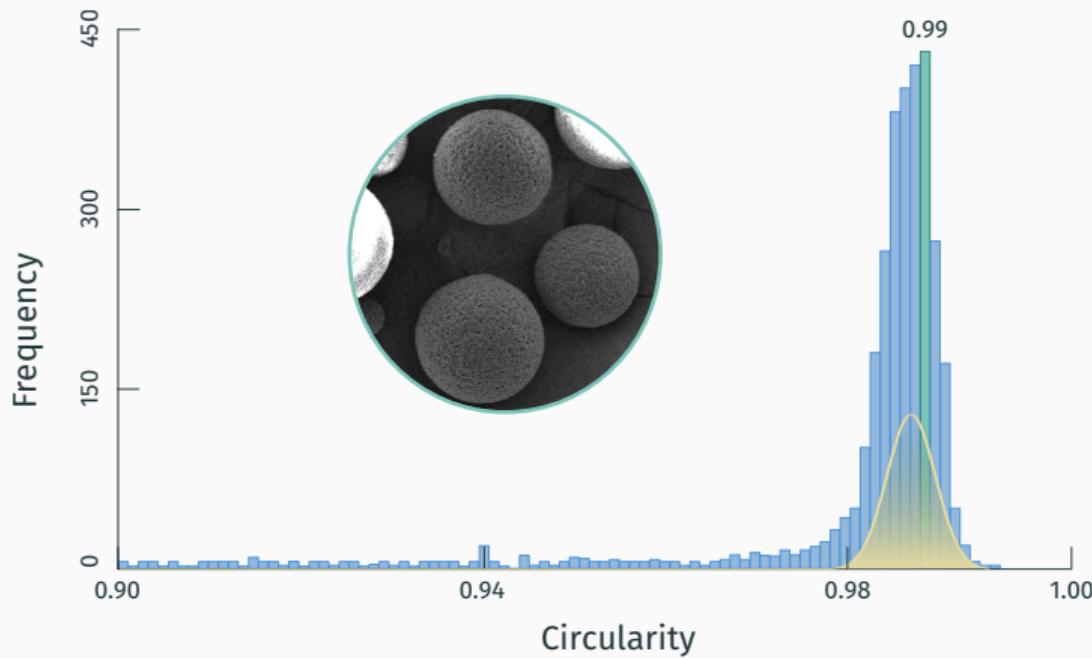
# Distribuzione granulometrica

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**?

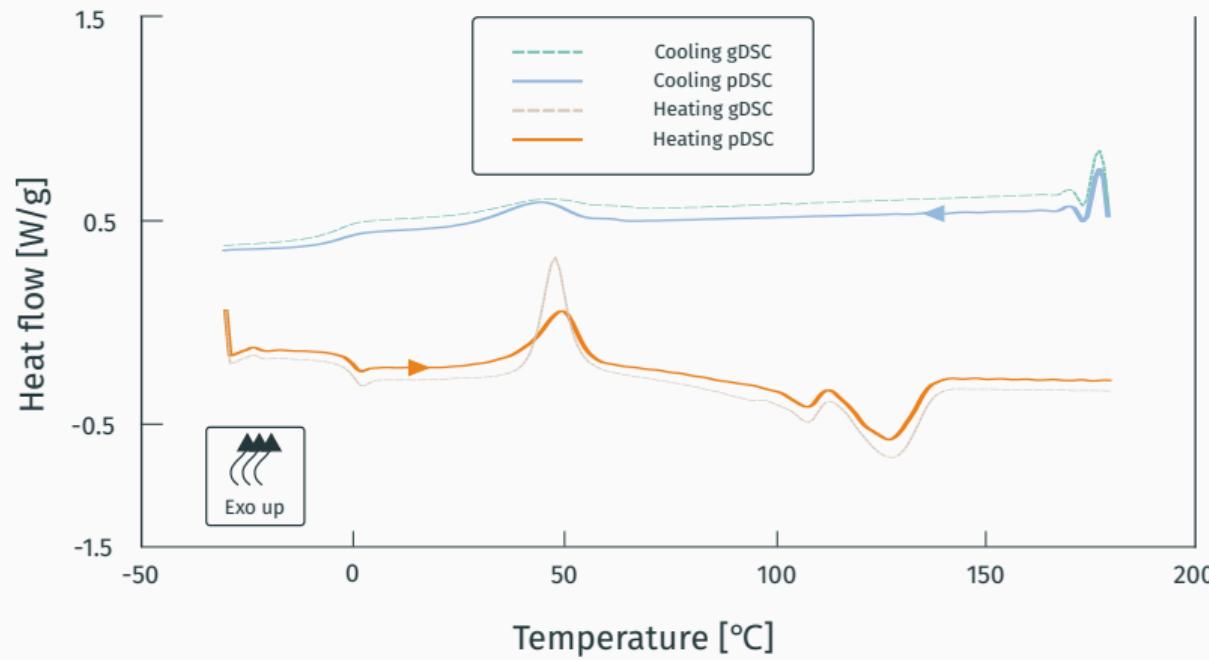
- Temperature di fusione
- Temperature di cristallizzazione

Cosa permette di individuare nei **polimeri**?

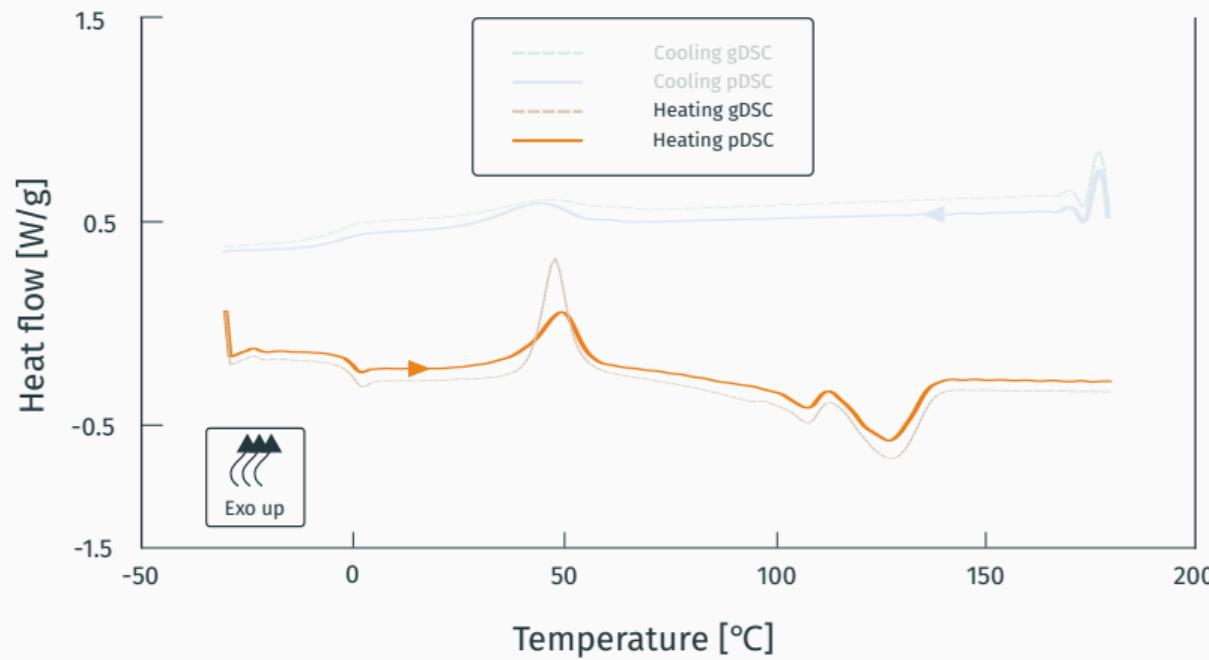
- Temperature di fusione
- Temperature di cristallizzazione
- Finestra di sinterizzazione

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

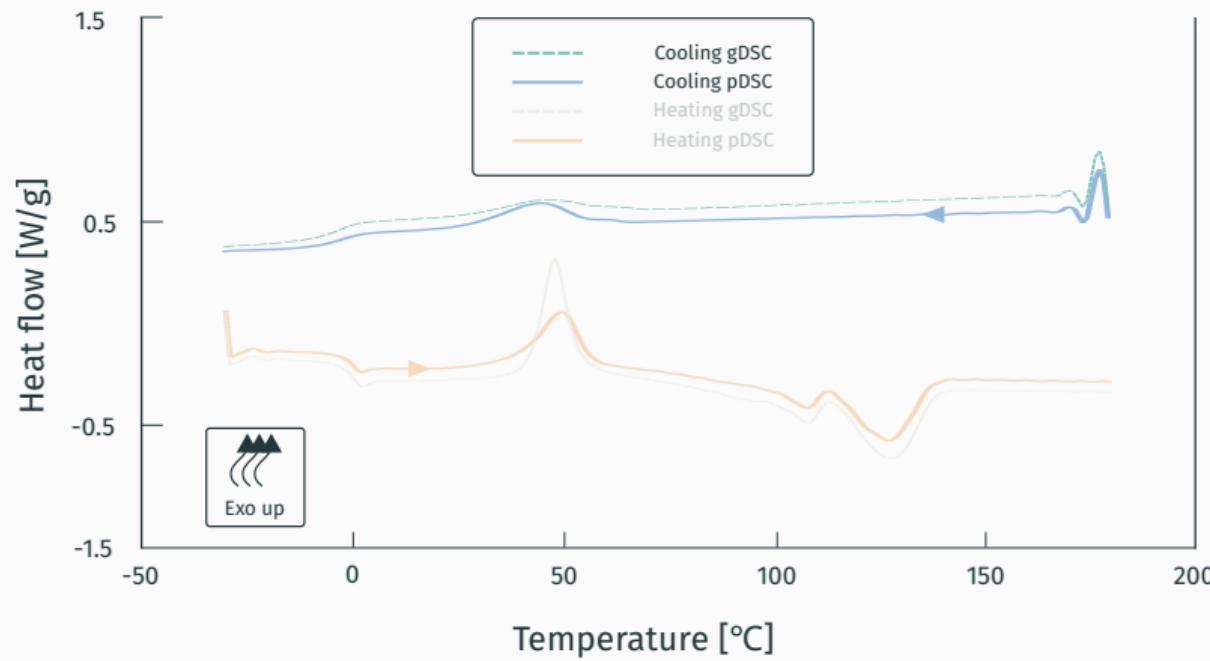
## DSC of a pellet and a powder sample



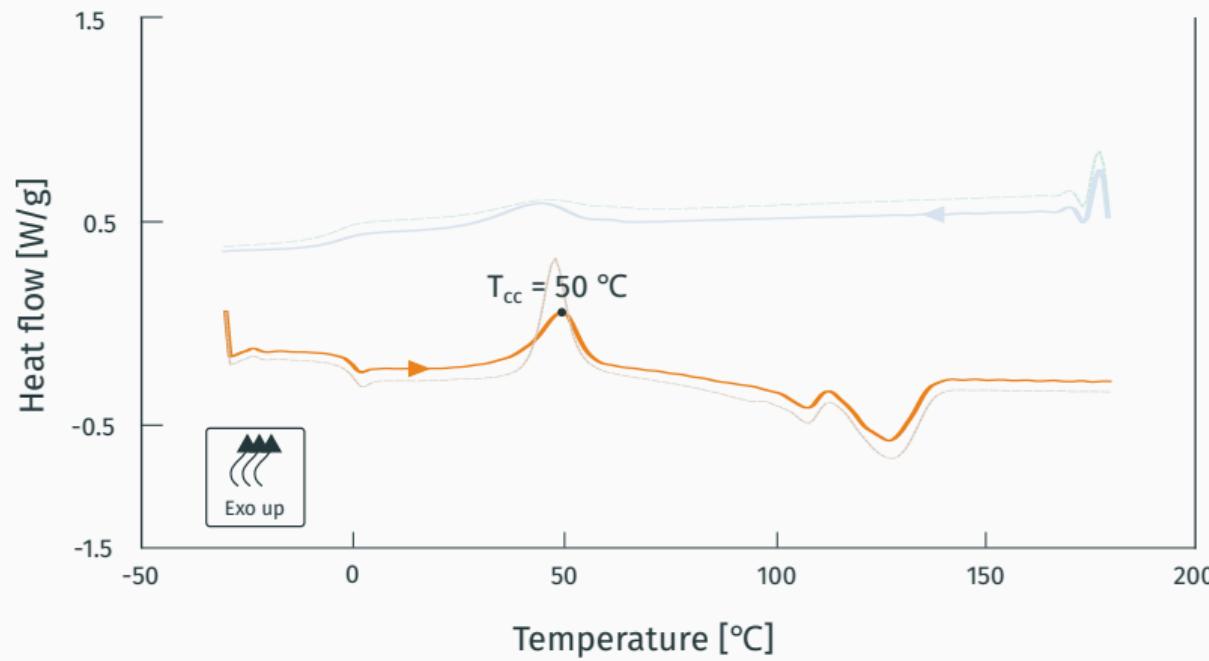
## Heating phase



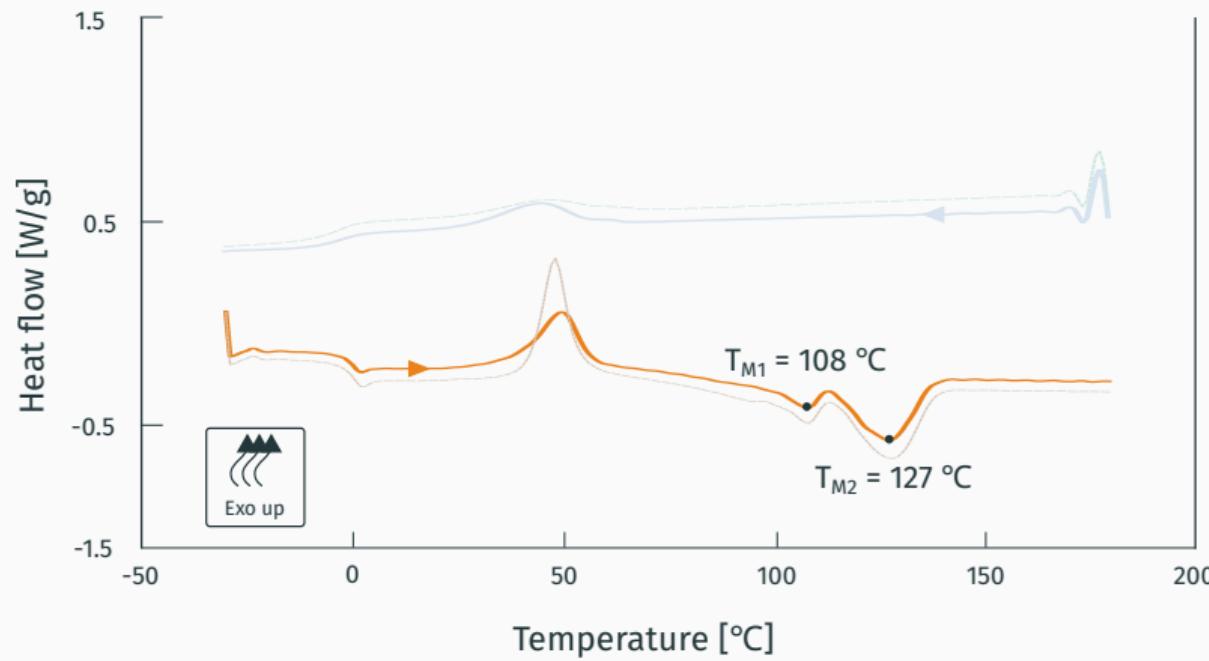
## Cooling phase



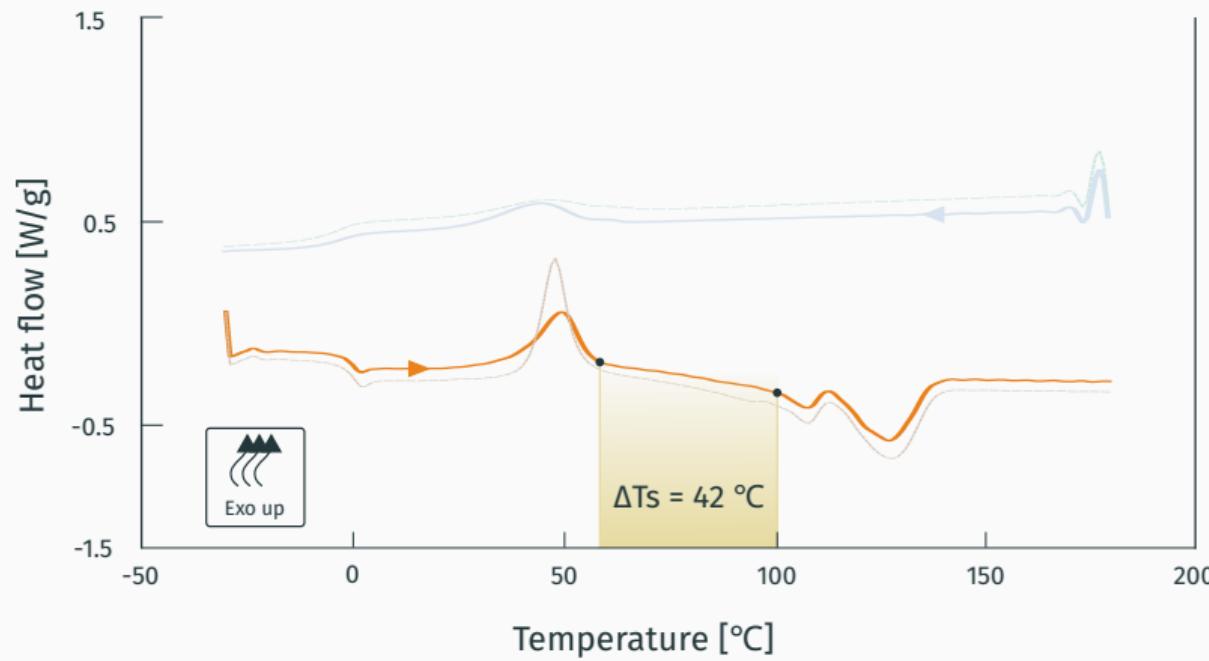
## Cold crystallization



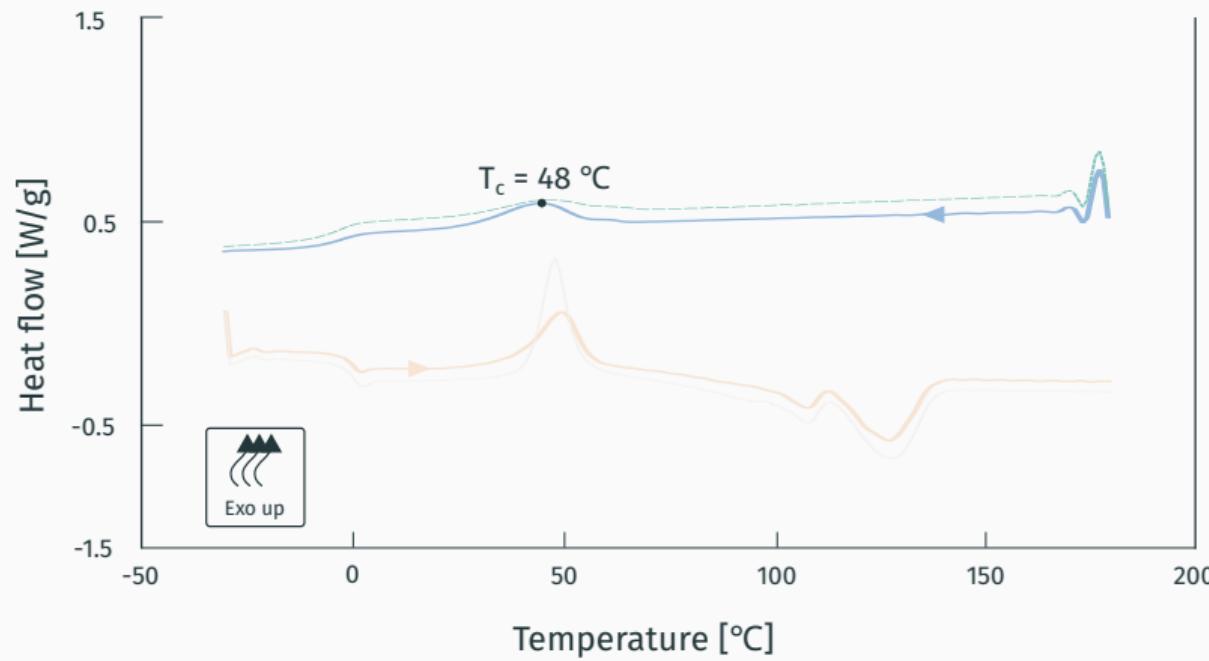
## Melting points



## 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

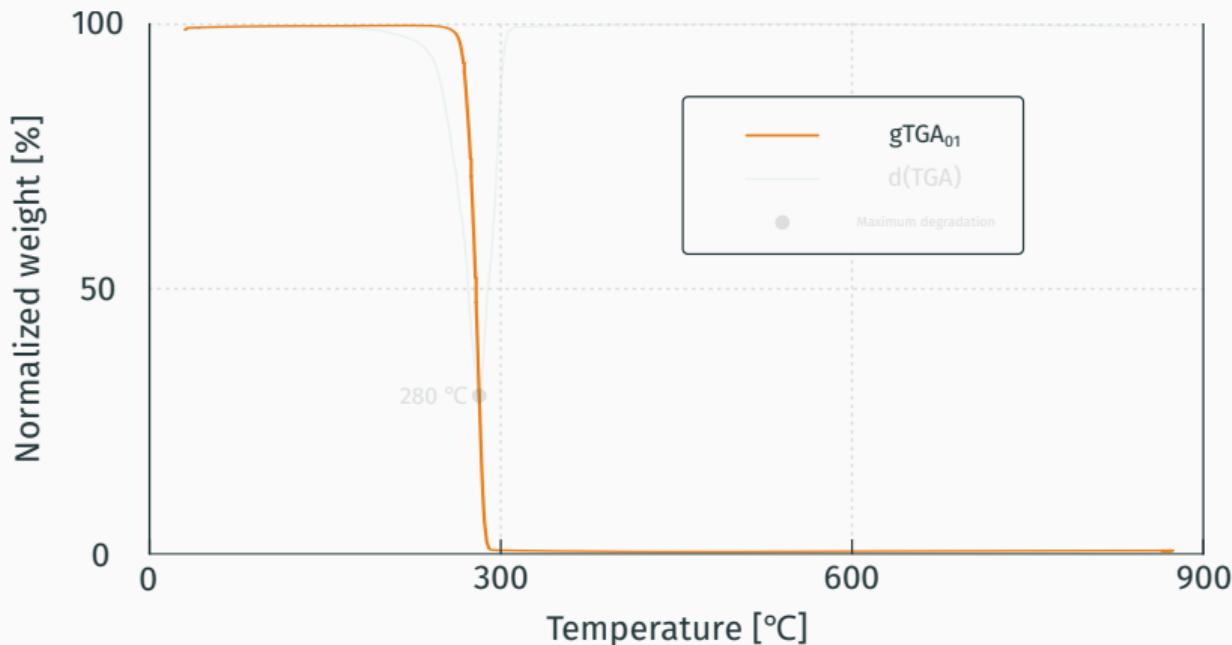
---

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

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.

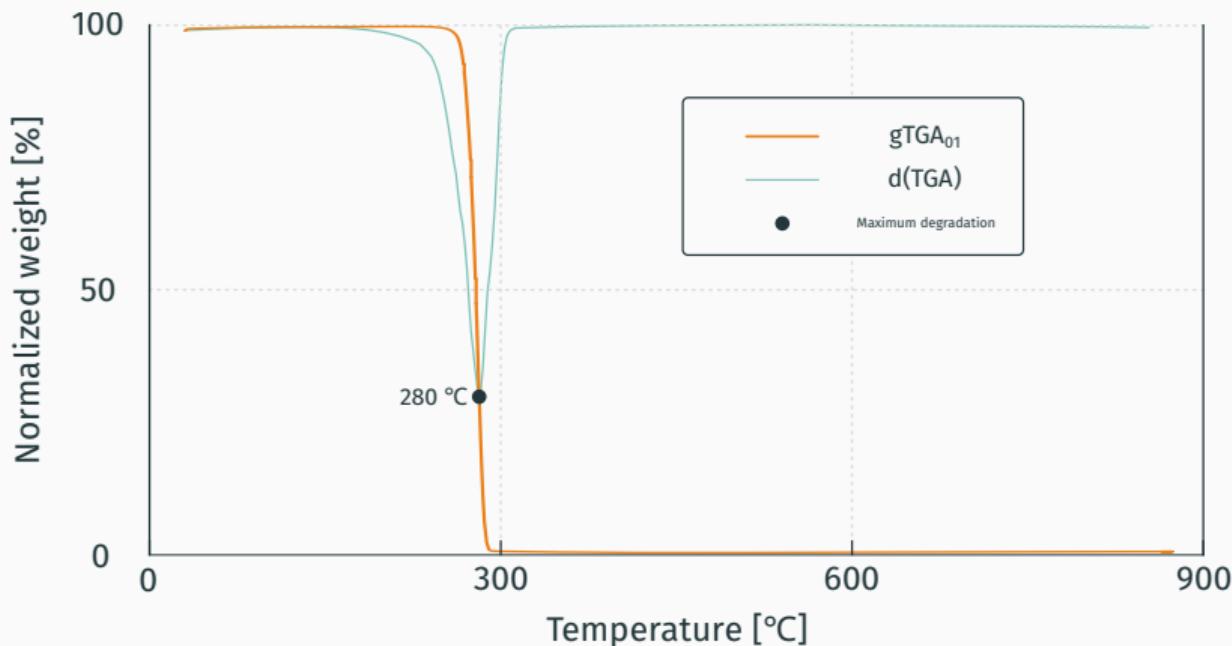
# Analisi termogravimetrica

TGA pellet



# Analisi termogravimetrica

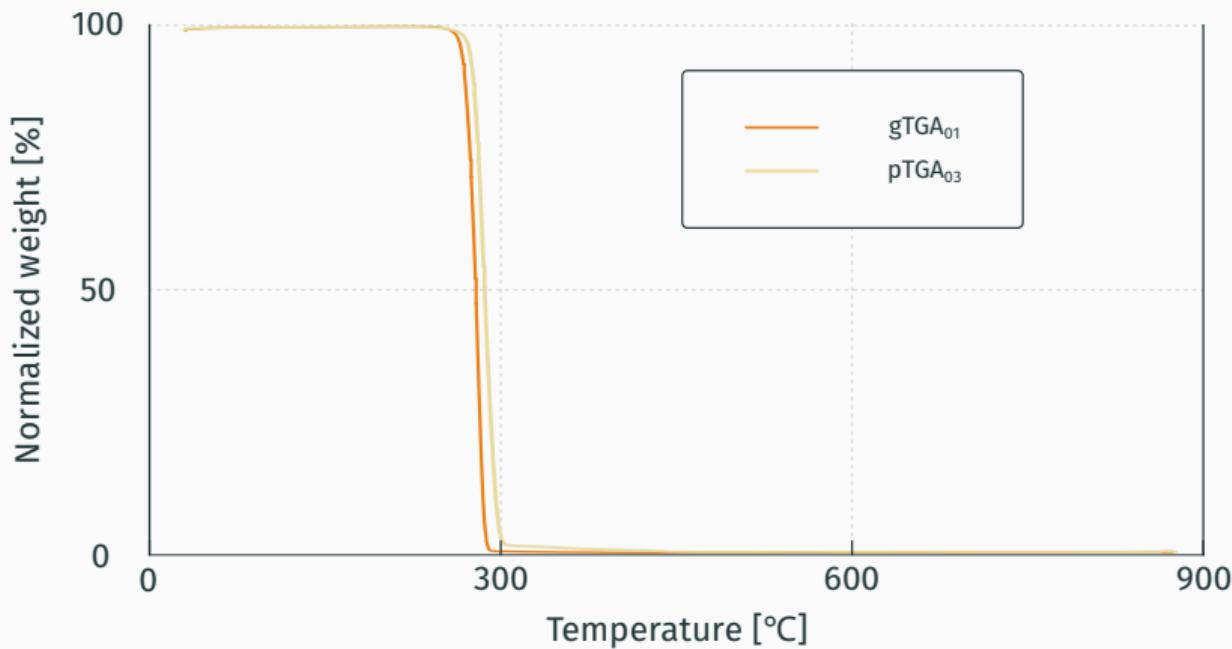
TGA pellet



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

# Analisi termogravimetrica

TGA overlap



## Stampa 3D

---

# Modellazione e Slicing

---

DA FARE

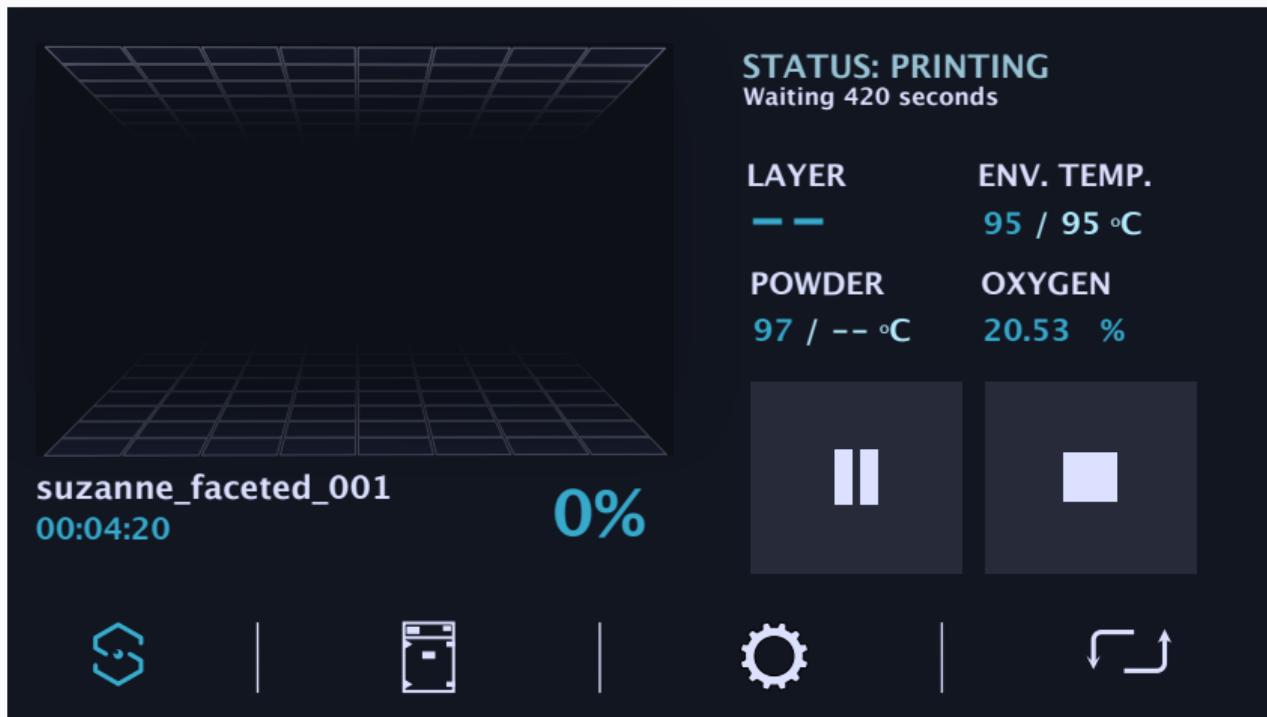
# Setup

## Sharebot SnowWhite<sup>2</sup>



# 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

---

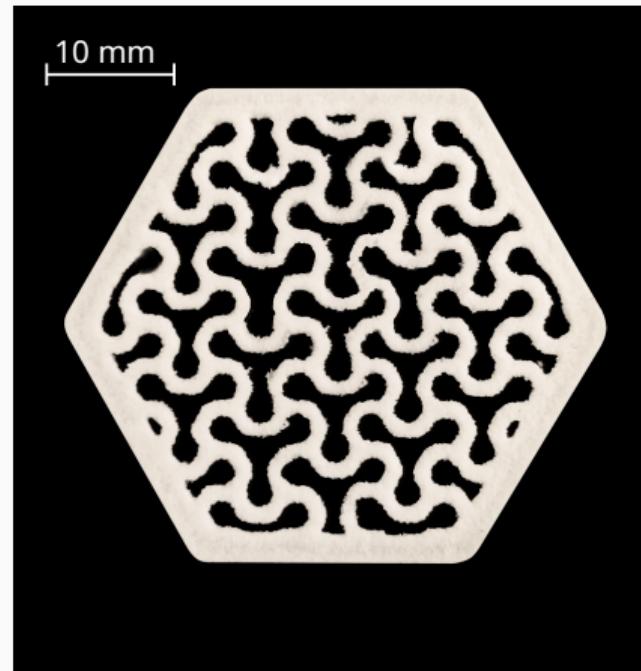


Campioni prismatici, 15 e 10 layer rispettivamente (1.5 e 1.0 mm), stampati con potenza del 25 % (3.5 W) a 90 °C.

# Risultati

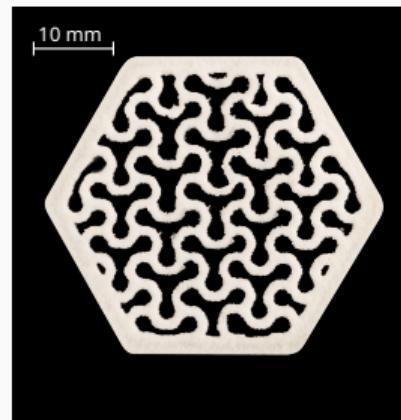
---

Esagono con pattern intricato



## Risultati

---

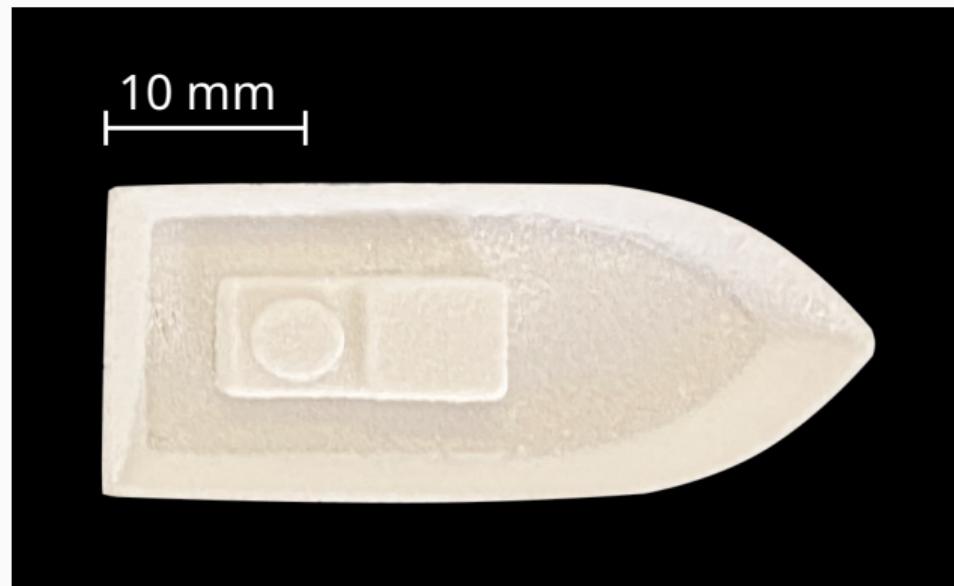


Campione con trama sottile, 15 layer (1.5 mm), stampato con potenza del 35 % (4.9 W) a 87 °C.

# Risultati

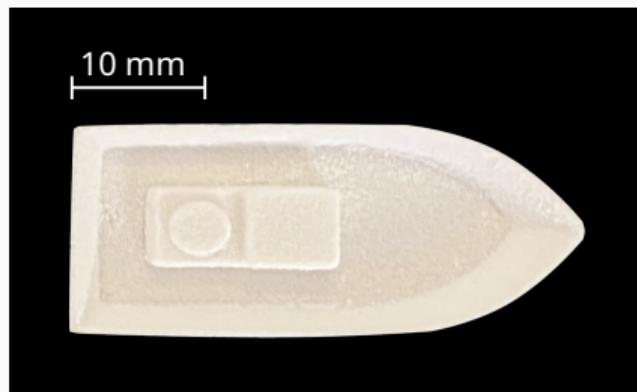
---

Imbarcazione con pareti sottili e curve



## Risultati

---

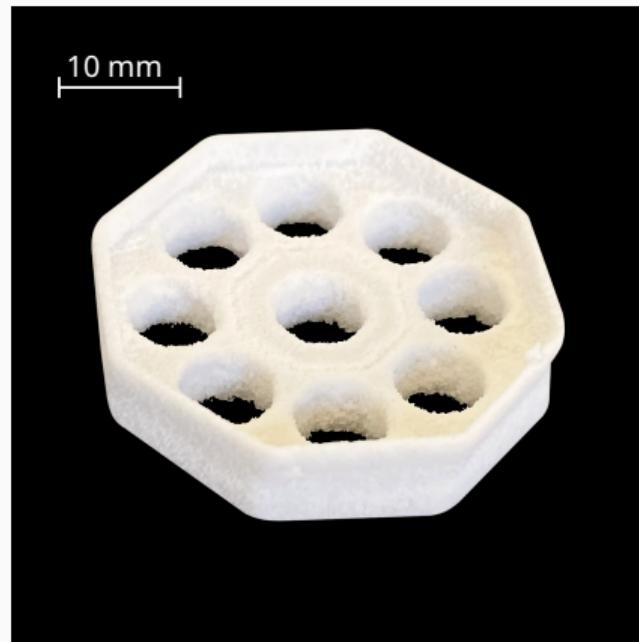


Campione con pareti sottili e curve, 50 layer (5 mm), stampato con potenza del 30 % (4.20 W) a 90 °C.

# Risultati

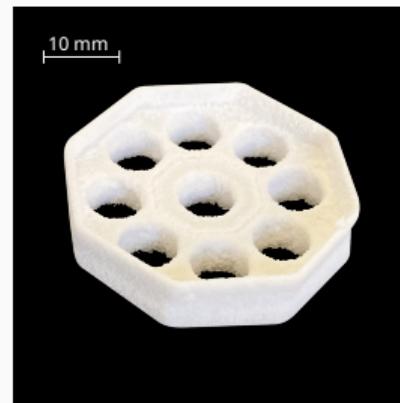
---

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  $\tan\delta = \frac{E''}{E'}$

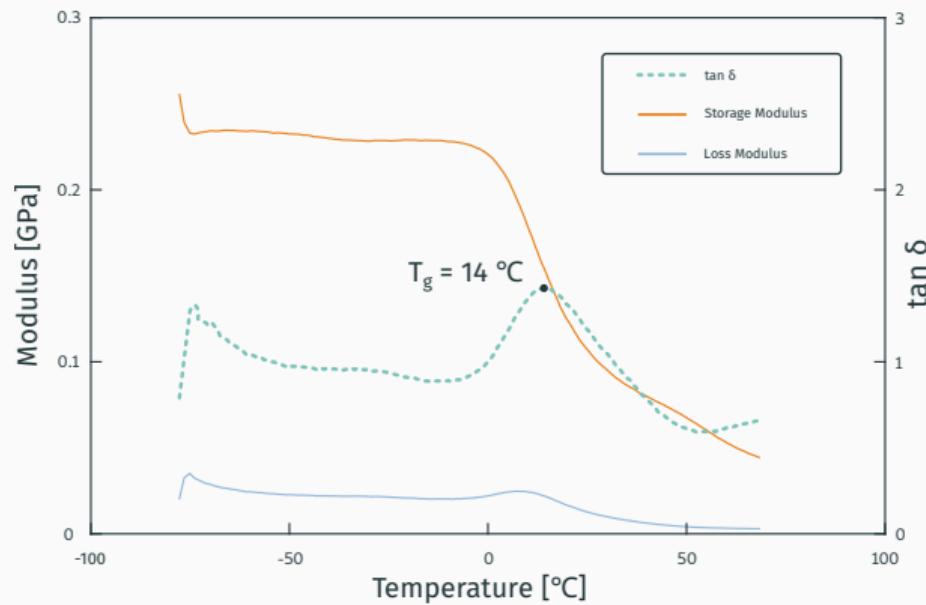
Il fattore di smorzamento è il rapporto tra i due moduli.

Quali caratteristiche fondamentali sono state analizzate?

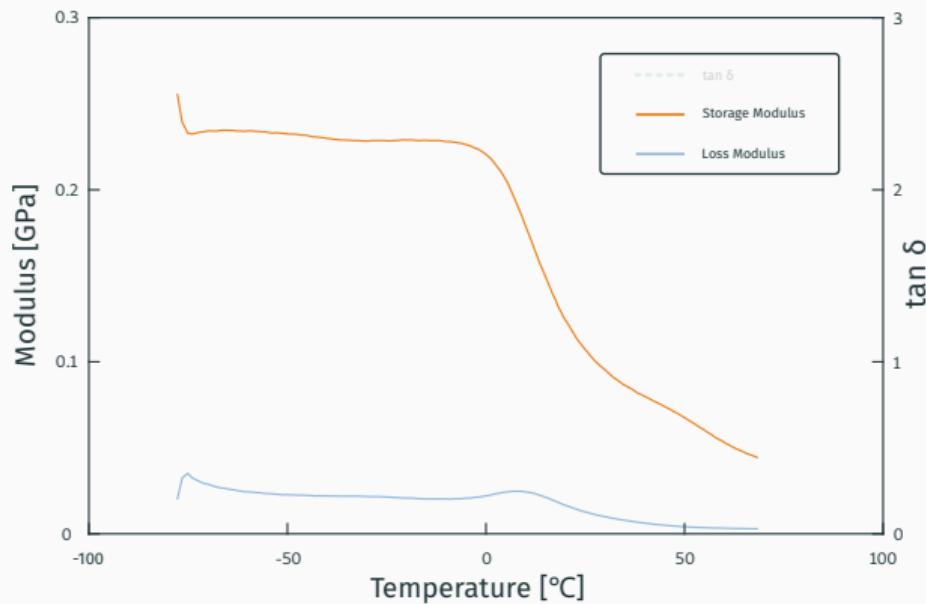
- Modulo di conservazione  $E'$
- Modulo di perdita  $E''$
- Fattore di smorzamento  $\tan\delta = \frac{E''}{E'}$
- **Temperatura di transizione vetrosa  $T_g$**

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

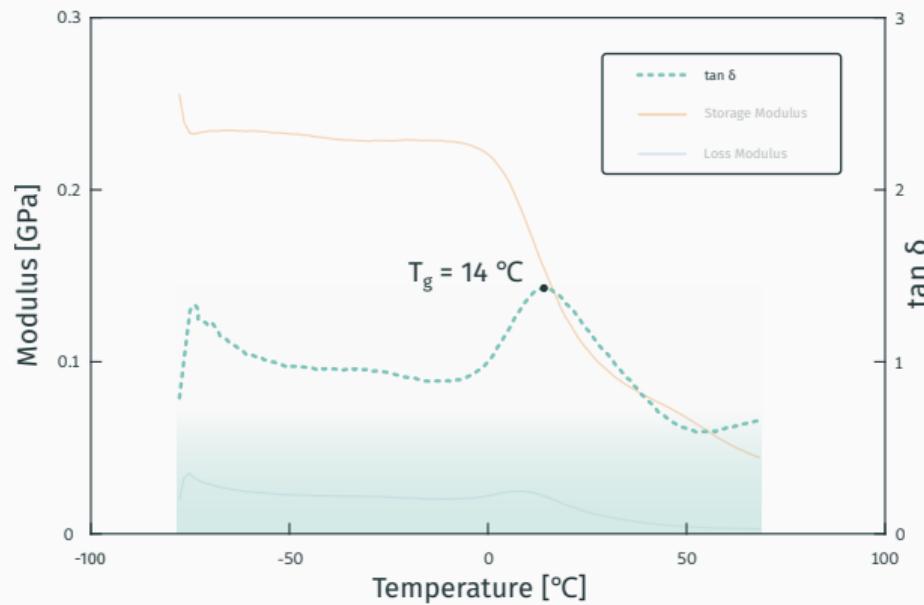
## Prova DMA per un campione di PHBH stampato in SLS



## Moduli



## Temperatura di transizione vetrosa

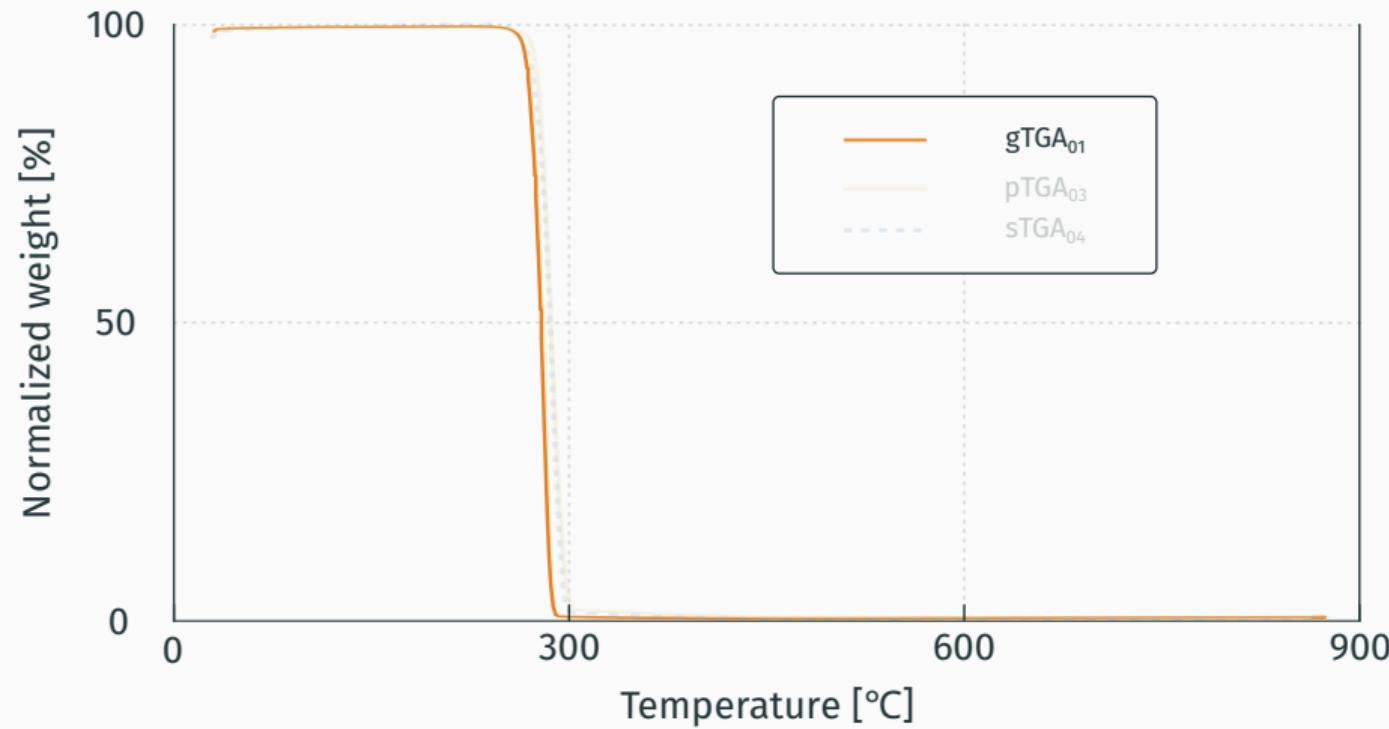


## Stabilità termica

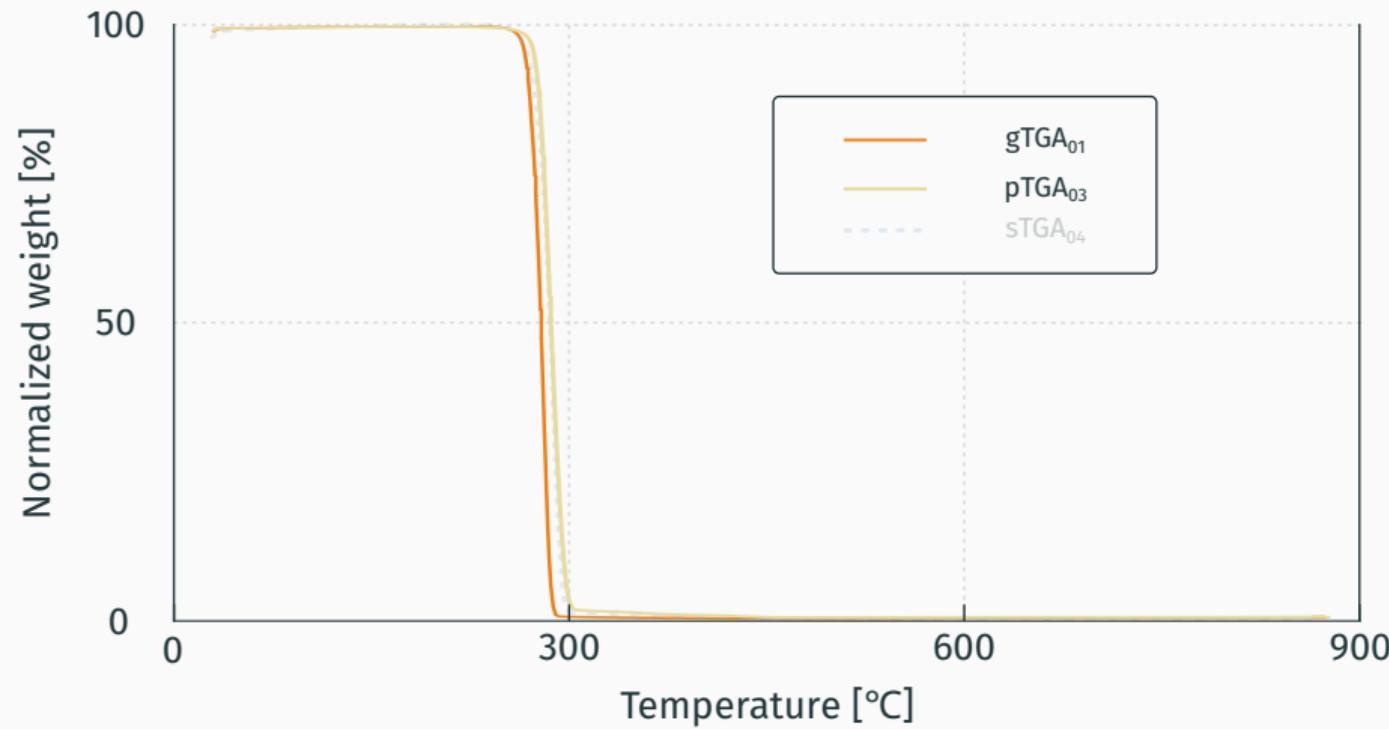
---

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

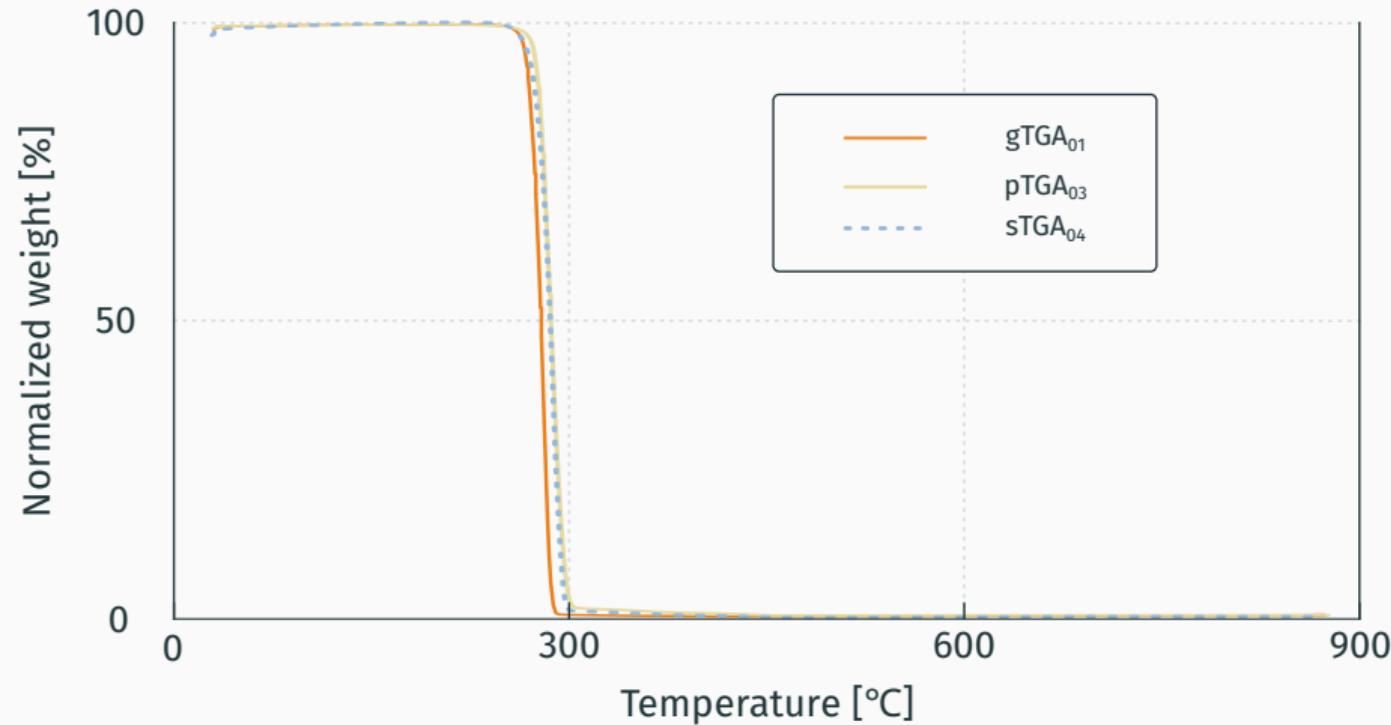
## Stabilità termica



## Stabilità termica



## Stabilità termica



## Conclusioni

---