

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA

DIPARTIMENTO DI CHIMICA

Direttore Prof. Mauro Freccero

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

PEEK Fused Filament Fabrication: indagine delle proprietà chimiche e strutturali

Relatrice
Prof.ssa Giulia Grancini

Co-relatori
Prof. Mauro Coduri
Prof. Gianluca Alaimo

Candidato
Stefano Marton

ANNO ACCADEMICO 2024 - 2025

A chi c'è,
a chi crede di esserci,
a chi c'è stato,
a presto.

A tutti,
ora si parte davvero.

Grazie di cuore

Abstract

Il presente lavoro di tesi analizza le proprietà strutturali e chimiche del polietereterchetone (PEEK) processato mediante Fused Filament Fabrication (FFF), una tecnica di manifattura additiva che pone sfide uniche legate al controllo della cinetica di cristallizzazione.

L'obiettivo principale della ricerca è quantificare come i parametri termici di processo e la composizione del materiale influenzino il grado di cristallinità finale, parametro determinante per le prestazioni meccaniche e la stabilità chimica del manufatto.

La metodologia sperimentale ha previsto l'integrazione di tecniche di indagine globale e locale: la diffrazione di raggi X (XRD) e la micro-spettroscopia Raman. Dal punto di vista metodologico, è stata sviluppata una pipeline in Python per l'analisi dei diffrattogrammi, che sostituisce i metodi di fitting manuale tradizionale con un approccio basato su scan-parametrico e propagazione delle incertezze mediante metodo Monte Carlo, garantendo oggettività e riproducibilità statistica dei risultati.

I risultati ottenuti tramite analisi XRD hanno dimostrato una correlazione diretta tra profilo termico e cristallinitá: i campioni stampati ad alta temperatura hanno mostrato una cristallinità media significativamente superiore ($25.22 \pm 1.11\%$) rispetto a quelli prodotti in condizioni più conservative ($20.83 \pm 1.09\%$). L'analisi dei compositi PEEK-CF ha rilevato il grado di cristallinità più elevato tra i gruppi analizzati ($27.29 \pm 2.28\%$), confermando l'efficace azione nucleante eterogenea esercitata dalle fibre di carbonio sulla matrice polimerica.

La caratterizzazione micro-Raman ha permesso di mappare spazialmente la distribuzione della fase cristallina e amorfa su scala millimetrica; sebbene l'analisi quantitativa sia stata parzialmente limitata da fenomeni di fluorescenza e dicroismo indotti dal processo FFF. I proxy spettroscopici hanno parzialmente confermato qualitativamente i trend osservati in XRD.

Il lavoro fornisce un framework robusto per la qualificazione strutturale di polimeri ad alte prestazioni in AM, evidenziando come la storia termica e gli agenti rinforzanti rappresentino leve fondamentali per la modulazione delle proprietà finali del PEEK

This thesis analyzes the structural and chemical properties of polyetheretherketone (PEEK) processed by Fused Filament Fabrication (FFF), an additive manufacturing technique that poses unique challenges related to controlling crystallization kinetics.

The primary objective of the research is to quantify how process thermal parameters and material composition influence the degree of final crystallinity, a key parameter for the mechanical performance and chemical stability of the product.

The experimental methodology involved the integration of global and local investigation techniques: X-ray diffraction (XRD) and Raman microspectroscopy. From a methodological perspective, an automated computational pipeline was developed in Python for diffractogram analysis, replacing traditional manual fitting methods with an approach based on scan-parametric and Monte Carlo uncertainty propagation, ensuring objectivity and statistical reproducibility of the results.

The results obtained by XRD analysis demonstrated a direct correlation between thermal profile and microstructure: the samples printed at high temperatures showed significantly higher average crystallinity ($25.22 \pm 1.11\%$) than those produced under more conservative conditions ($20.83 \pm 1.09\%$). Analysis of PEEK-CF composites revealed the highest degree of crystallinity among the groups analyzed ($27.29 \pm 2.28\%$), confirming the effective heterogeneous nucleating action exerted by the carbon fibers on the polymer matrix.

Micro-Raman characterization allowed spatial mapping of the distribution of the crystalline and amorphous phases at the millimeter scale; although quantitative analysis was partially limited by fluorescence and dichroism phenomena induced by the FFF process. Spectroscopic proxies partially qualitatively confirmed the observed crystallographic trends.

The work provides a robust framework for the structural qualification of high-performance polymers in AM, highlighting how thermal history and reinforcing agents represent key levers for modulating the final properties of PEEK.

Indice

Abstract V

Indice IX

1 Introduzione 1

1.1 Il materiale: PEEK . . . 1
1.1.1 Proprietà chimico-fisiche . . . 1
1.1.2 Transizioni di fase e comportamento termico . . . 3
1.1.3 Struttura cristallina . . . 6
1.1.4 Applicazioni ed interesse tecnologico . . . 8
1.2 Manifattura additiva (AM) . . . 11
1.2.1 La tecnica . . . 11
1.2.2 Fused Filament Fabrication (FFF) . . . 12
1.2.3 Caratterizzazione . . . 13
1.2.4 Relazione con la spettroscopia . . . 15
1.3 X-Ray Diffraction (XRD) . . . 16
1.3.1 La tecnica . . . 16
1.3.2 XRD e polimeri semicristallini . . . 17
1.3.3 Grado di cristallinità . . . 18
1.3.4 PEEK e XRD stato dell'arte . . . 20
1.4 Raman . . . 22
1.4.1 La tecnica . . . 22
1.4.2 Correlazione con cristallinità . . . 23
1.4.3 PEEK e Raman stato dell'arte . . . 25

2 Razionale tesi 29

2.1 Premesse . . . 29
2.1.1 Il PEEK: dimensioni di mercato e sviluppi . . . 29
2.1.2 Evoluzione accademica . . . 30
2.1.3 Criticità e lacune . . . 30
2.2 Obiettivi . . . 31

3 Metodi sperimentali **33**

3.1 Produzione campioni 33
3.1.1 Materiale utilizzato 33
3.1.2 Sistema di produzione 34
3.1.3 Caratteristiche dei campioni 35
3.1.4 Parametri utilizzati 36
3.2 Configurazione e parametri XRD 39
3.3 Configurazione e parametri Raman 40

4 Risultati e conclusioni **43**

4.1 Manifattura additiva 43
4.2 XRD 46
4.2.1 Valutazione preliminare 46
4.2.2 WinPLOTR fitting 48
4.2.3 Sviluppo della pipeline Python 55
4.2.4 Estensione della metodologia a PEEK-CF 64
4.2.5 Conclusioni 68
4.3 Spettroscopia micro-Raman 70
4.3.1 Valutazione preliminare 70
4.3.2 Campioni analizzati 71
4.3.3 Elaborazione dati 71
4.3.4 Primo range spettrale 74
4.3.5 Secondo Range spettrale 75
4.3.6 Proxy Cristallinità 79
4.3.7 Conclusioni 81
4.4 Conclusioni 83
4.4.1 Sviluppi futuri 84

Bibliografia **87**

1 Introduzione

All'interno del capitolo vengono trattati gli aspetti teorici fondamentali. In particolare si introducono il materiale e le tecniche di caratterizzazione utilizzate.

1.1 – Il materiale: PEEK

La storia del PEEK inizia nel novembre 1978, quando fu sintetizzato dai ricercatori John B. Rose e Philip A. Staniland presso la *Imperial Chemical Industries* (ICI) nel Regno Unito.

La prima produzione industriale del polimero avvenne il 19 novembre 1978 presso gli stabilimenti ICI. Solo tre anni dopo, nei primi anni "80, avvenne la commercializzazione della prima famiglia di polimeri «VICTREX PEEK», inclusi prodotti caricati con vetro e carbonio.

Nel 1993, Victrex[1] fu costituita attraverso un management buyout della divisione PEEK di ICI, diventando l'azienda leader mondiale nella produzione e commercializzazione di questo materiale. L'azienda fu quotata alla London Stock Exchange nel 1995 e ha raggiunto una capacità produttiva di oltre 7000 tonnellate annue.

1.1.1 – Proprietà chimico-fisiche

Il PEEK (polietereterchetone) è un polimero termoplastico ad alte prestazioni appartenente alla famiglia dei PAEK (poliarileteri-chetoni).

Indice

1.1 Il materiale: PEEK 1
1.1.1 Proprietà chimico-fisiche 1
1.1.2 Transizioni di fase e comportamento termico 3
1.1.3 Struttura cristallina .6
1.1.4 Applicazioni ed interesse tecnologico 8
1.2 Manifattura additiva (AM) 11
1.2.1 La tecnica 11
1.2.2 Fused Filament Fabrication (FFF) .. 12
1.2.3 Caratterizzazione . 13
1.2.4 Relazione con la spettroscopia 15
1.3 X-Ray Diffraction (XRD) 16
1.3.1 La tecnica 16
1.3.2 XRD e polimeri semicristallini 17
1.3.3 Grado di cristallinità 18
1.3.4 PEEK e XRD stato dell'arte 20
1.4 Raman 22
1.4.1 La tecnica 22
1.4.2 Correlazione con cristallinità 23
1.4.3 PEEK e Raman stato dell'arte 25

[1] Victrex, insieme a Syensqo (ex divisione Specialty di Solvay) ed Evonik, controlla circa l'80% della capacità produttiva mondiale di PEEK.

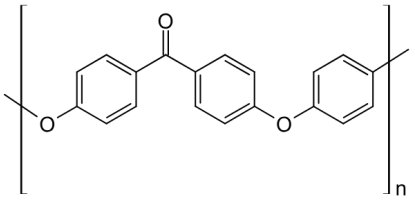


Figura 2 Struttura molecolare del PEEK, si evidenzia chiaramente l'alternarsi di funzionalità chetonica e eterea.

La sua struttura molecolare è caratterizzata dall'alternanza di anelli aromatici rigidi e ponti etere (–O–) e chetone (–CO–), una combinazione che conferisce al materiale un equilibrio peculiare tra rigidità strutturale, stabilità termica e resistenza chimica.

Proprietà	Valore tipico	Note
Densità	1.30–1.32 $g \cdot cm^{-3}$	Dipende dal grado di cristallinità
Cristallinità tipica	30–40 %	Variabile con processo termico
Modulo elastico	3.5–4.0 GPa	Aumenta con rinforzi (CF, GF)
Resistenza a trazione	90–100 MPa	Direzionalità nei processi FFF
Allungamento a rottura	20–50 %	Ridotto nei materiali caricati
Conducibilità termica	$\approx 0.25\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Isolante termico
Assorbimento H_2O (23 °C, 24 h)	< 0.1 %	Ottima stabilità dimensionale
Resistenza chimica	Eccellente	Resiste a solventi, acidi e basi
Stabilità all'idrolisi	Molto elevata	Adatto ad ambienti umidi

Tabella 1 Principali proprietà chimico-fisiche e meccaniche del PEEK. Valori tipici riferiti a materiale non rinforzato in condizioni standard; le proprietà possono variare in funzione del grado di cristallinità, del processo di produzione, e dell'eventuale presenza di rinforzi.

Il PEEK è un polimero semicristallino: coesistono regioni cristalline ordinate e una fase amorfa disordinata. Questa duplice natura è centrale nel determinarne le proprietà macroscopiche: il grado di cristallinità influenza in modo diretto modulo elastico, resistenza meccanica, stabilità dimensionale, comportamento termico e risposta a sollecitazioni chimico-fisiche.

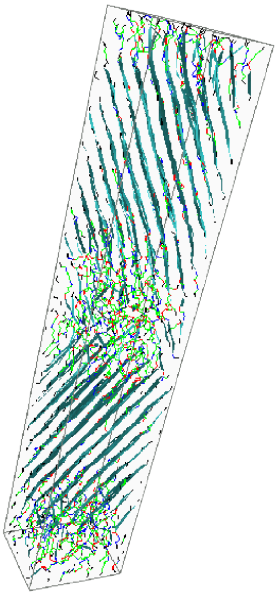


Figura 3 Immagine rappresentativa di una struttura semicristallina: si evidenziano chiaramente regioni di spazio ordinate, intervallate dalla presenza di regioni amorfe disordinate.

La percentuale di cristallinità tipica varia tra il 30 e il 40 percento, ma può essere modulata attraverso le condizioni di processo termico. I domini cristallini contribuiscono alla rigidità strutturale, alla resistenza meccanica e alla stabilità termica, mentre la fase amorfa conferisce duttilità e tenacità al materiale.

1.1.2 – Transizioni di fase e comportamento termico

Il comportamento termico del PEEK e' governato dalla coesistenza di una fase amorfa vetrosa e di una fase cristallina, la cui proporzione relativa dipende fortemente dalla storia termica del materiale.

Al crescere della temperatura si osservano due transizioni principali: la transizione vetrosa, intorno a 143 °C, al di sopra della quale le catene della fase amorfa acquistano mobilita', e la fusione della fase cristallina, intorno a 343 °C. Tra queste due temperature, se il materiale si trova in uno stato prevalentemente amorfo, puo' verificarsi una cristallizzazione a freddo, fenomeno nel quale le catene, rese mobili dal superamento della Tg, si riorganizzano in strutture ordinate prima di raggiungere la temperatura di fusione. La sovrapposizione delle finestre termiche di cristallizzazione e fusione, tipica del PEEK, rende particolarmente complessa l'interpretazione del comportamento termico.

Proprietà	Valore tipico	Note
Temperatura di transizione vetrosa T_g	143–150 °C	Zona di rilassamento amorfo; dipende dalla storia termica
Cold crystallization T_{cc}	168 °C	Cristallizzazione dallo stato vetroso (in riscaldamento)
Hot crystallization T_{hc}	304 °C	Cristallizzazione dal fuso (in raffreddamento); fortemente dipendente dalla velocità di raffreddamento
Temperatura di fusione T_m	325–343 °C	Cristalli aromatici stabili; valore inferiore (325 °C) per campioni non trattati, superiore (343 °C) per campioni ben cristallizzati
Temperatura di degradazione	> 580 °C (N_2) 520 °C (aria)	Degradazione termica in atmosfera inerte; degradazione termo-ossidativa più rapida in aria

Tabella 2 Principali proprietà termiche e temperature caratteristiche del PEEK. I valori descrivono il comportamento del polimero durante le fasi di riscaldamento e raffreddamento,

La cristallizzazione del PEEK può avvenire secondo due percorsi distinti che producono morfologie differenti: dalla fase fusa oppure dallo stato vetroso. Quando il PEEK cristallizza dalla fase fusa, si formano strutture lamellari, con lamelle di spessore maggiore, tipicamente intorno ai 10 nanometri. Al contrario, la cristallizzazione dallo stato vetroso produce lamelle più sottili e una struttura cristallina meno perfetta. Questa differenza morfologica si riflette nelle proprietà finali del materiale e può essere rilevata mediante tecniche di caratterizzazione come la diffrazione di raggi X e la calorimetria differenziale a scansione.

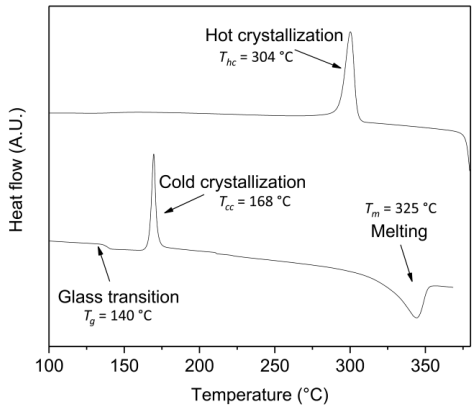


Figura 4 Termogramma DSC del campione di PEEK non trattato (primo riscaldamento e raffreddamento). La curva evidenzia le principali transizioni termiche: transizione vetrosa a T_g = 140 °C, cristallizzazione a freddo esotermica a T_{cc} = 168 °C, fusione endotermica a T_m = 325 °C, e cristallizzazione a caldo esotermica a T_{hc} = 304 °C durante il ciclo di raffreddamento. Adattato da Doumeng et al.

La cinetica di cristallizzazione del PEEK segue il modello di Avrami con meccanismi competitivi.

$$X(t) = 1 - \exp(-kt) \tag{1.1}$$

dove $X(t)$ è la frazione cristallizzata, k è la costante cinetica dipendente dalla temperatura ed n è l'esponente di Avrami[2]

[2] Tipicamente l'esponente compreso tra 2 e 4, ad indicare una cristallizzazione complessa.

Durante la cristallizzazione si osservano due meccanismi concorrenti: una crescita sferulitica controllata per diffusione con nucleazione termica e una crescita a forma di bastoncino anch'essa controllata per diffusione con nucleazione termica. I cristalli a forma di bastoncino emergono dalle superfici delle fibre mentre i cristalli sferulitici si formano nel bulk del materiale. La frazione volumetrica cristallizzata dipende fortemente dalla velocità di raffreddamento.

1.1.3 – Struttura cristallina

Il PEEK cristallizza in una struttura ortorombica, comunemente assegnata al gruppo spaziale *Pbcn*, con una catena planare zig-zag stabilizzata da interazioni π–π tra anelli fenilici adiacenti. La letteratura mostra una sostanziale convergenza sui parametri di cella, con alcune leggere discrepanze attribuibili a diverse condizioni di cristallizzazione e metodologie di misura.

1.1.3.1 – I primi studi (anni '80)

I primi *pattern* di diffrazione disponibili risalgono al 1980[I] e vengono raccolti su fibra. I riflessi vengono indicizzati assumendo una cella ortorombica con gruppo spaziale *Pbcn*. Fin da subito viene evidenziata la difficoltà di raffinamento dovuta alla cristallinità relativamente bassa (<50%). L'asse *c* del reticolo della cella unitaria si estende sull'equivalente di due unità ariliche e corrisponde a 2/3 dell'unità ripetente del polimero. Si nota che la struttura ottenuta richiama fortemente la struttura dei polifenilenossido, di cui i primi studi risalgono al 1969.

Nel 1984 viene pubblicato un articolo dedicato alla struttura cristallografica del PEEK[II]. Risulta citato in tutti gli articoli successivi: in questa fonte viene per la prima volta valutata la cella doppia.

Nel 1985 nel dipartimento di materiali polimerici di Tokyo[III] viene analizzata la cella cristallografica del PEEK. Sono riportate chiaramente le posizioni atomiche ottenute, il gruppo spaziale ed i parametri di cella.

Nel 1985 un ulteriore studio sulla cristallizzazione e morfologia del PEEK[IV] riporta la cella che viene utilizzata per determinare il grado di cristallinità mediante diffrazione da polveri. Si individua la direzione [110] come direzione di crescita preferenziale per la morfologia sferulitica caratteristica del polimero.

Nel 1986 la struttura di fibre di PEEK viene raffinata[V], concentrandosi in particolare sugli angoli di torsione tra i fenili. Vengono chiaramente riportate le posizioni atomiche che caratterizzano la cella.

1.1.3.2 – Consolidamento delle conoscenze (Anni '90)

Nel 1995 viene condotto uno studio[VI] sfruttando luce di sicrotrone per valutare la variazione di cristallinità del PEEK associata alle transizioni di fase che lo caratterizzano. Ci si concentra sulla valutazione in termini quantitativi e non vengono date informazioni relativamente alla struttura cristallina.

Nel 1998 viene analizzata la variazione dei parametri di cella in funzione della temperatura[VII]. Viene confermata l'assenza di polimorfismo nel PEEK. Questa stabilità strutturale distingue il PEEK da altri polimeri semicristallini aromatici più suscettibili a transizioni di fase solide.

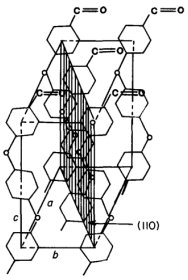


Figura 5 Cella ripresa da Kumar et al.

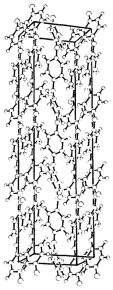


Figura 6 Cella ripresa da Fratini et al.

[I] Dawson, P. et al. (1980) *Polymer «X-Ray Data for Poly(Aryl Ether Ketones)»* ,

[II] Wakelyn, N. T. (1984) *Polymer Communications «PEEK»* ,

[III] Shimizu Takeshi et al. (1985) *«THE CRYSTAL STRUCTURE AND THE REFRACTIVE INDEX OF DRAWN AND ANNEALED POLY(ETHER-ETHER-KETONE) (PEEK) FIBERS»* ,

[IV] Kumar, S. et al. (1986) *Polymer «Crystallization and Morphology of Poly(Aryl-Ether-Ether-Ketone)»* ,

[V] Fratini, A. et al. (1986) *Polymer «Refinement of the Structure of PEEK Fibre in an Orthorhombic Unit Cell»* ,

[VI] Jonas, A. M. et al. (1995) *Macromolecules «Synchrotron X-ray Scattering Studies of Crystallization of Poly(Ether-Ether-Ketone) from the Glass and Structural Changes during Subsequent Heating-Cooling Processes»* ,

[VII] Ji, X. L. et al. (1998) *Polymer Journal «Variation in Unit Cell Parameters with Crystallization Temperature in Poly(Ether Diphenyl Ether Ketone)»* ,

Riferimento	a [Å]	b [Å]	c [Å]
Dawson & Blundell	7.63	5.96	10.0
Fratini et al.	7.83	5.94	9.86
Fratini et al.	7.83	5.94	29.58
Kumar et al.	7.79	5.91	10
Shimizu Takeshi et al.	7.80	5.92	10
Pisani et al.	7.75	5.89	9.883

Tabella 3 Parametri di cella unitaria ortorombica (gruppo spaziale *Pbcn*) del PEEK riportati in letteratura. I valori mostrano la convergenza sui parametri *a* e *b*, mentre il parametro *c* presenta due set distinti corrispondenti alla cella convenzionale (10 Å, 2/3 unità ripetente) e alla cella doppia (30 Å, 2 unità ripetute).

1.1.3.3 – Sviluppi recenti

Nel 2014 sfruttando la *flash-DSC*[VIII] è stato proposto un modello morfologico ben sviluppato. Si mostra l'importanza di SAXS e AFM combinati per ottenere importanti informazioni sulla dimensione delle sferuliti.

[VIII] Jin, L. et al. (2014) *Polymer «Crystallization Behavior and Morphological Characterization of Poly(Ether Ether Ketone)»* ,

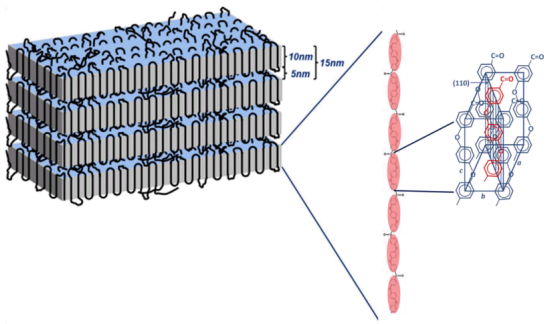


Figura 7 Modello morfologico gerarchico del PEEK che illustra l'organizzazione strutturale dai cristalli lamellari (spessore 10–15 nm) ai sferuliti. A sinistra: rappresentazione schematica dell'impilamento lamellare; al centro: catene molecolari orientate; a destra: cella unitaria ortorombica con indicazione dei parametri cristallografici. Adattato da Jin et al.

Si conferma l'utilizzo della cella contenente 2/3 dell'unità ripetente, a maggior ragione a fronte dell'organizzazione del modello che rende quindi la cella doppia sostanzialmente obsoleta.

Nel 2019 viene condotto uno studio esteso sul calcolo delle proprietà del PEEK mediante dinamica molecolare e micromeccanica[IX]. Viene indicata chiaramente la gerarchia di sviluppo dei cristalli di PEEK.

[IX] Pisani, W. A. et al. (2019) *Polymer «Multiscale Modeling of PEEK Using Reactive Molecular Dynamics Modeling and Micromechanics»* ,

Nel 2020 viene condotto uno studio sulla microstruttura del PEEK irradiato da radiazioni gamma, sfruttando GISAXS[X]. Ci si concentra solamente sull'aspetto microstrutturale.

[X] Li, H. et al. (2020) *Polymers «Study on the Microstructure of Polyether Ether Ketone Films Irradiated with 170 keV Protons by Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS) Technology»* ,

1.1.4 – Applicazioni ed interesse tecnologico

Grazie alla combinazione di resistenza meccanica, inerzia chimica, stabilità termica e biocompatibilità, il PEEK trova impiego in settori ad elevato contenuto tecnologico quali:

(i) settore aerospaziale e automotive;

(ii) ingegneria meccanica avanzata;

(iii) dispositivi biomedicali;

(iv) elettronica e semiconduttori.

1.1.4.1 – Settore Aerospaziale



Figura 8 Esempio di staffa di fissaggio per cablaggi realizzata in PEEK ad alte prestazioni, mostrato da Victrex. Victrex è uno dei principali produttori mondiali di PEEK vergine e compound. Fondata nel 1993 come *spin-off* di ICI).

Nel settore aerospaziale, il PEEK ha acquisito un ruolo di primaria importanza grazie alla combinazione unica di leggerezza, resistenza meccanica e stabilità termica. Il materiale viene impiegato nella realizzazione di componenti strutturali e semi-strutturali che devono operare in condizioni estreme di temperatura e sollecitazione meccanica.

Le applicazioni includono supporti per cablaggi elettrici (Figura 8), connettori ad alta temperatura, componenti di sistemi di controllo volo e rivestimenti interni di cabina che devono soddisfare rigorosi requisiti di resistenza al fuoco e bassa emissione di fumi tossici.

La capacità del PEEK di mantenere le proprie proprietà meccaniche fino a temperature prossime a duecento gradi Celsius lo rende particolarmente adatto per componenti installati in prossimità di motori o in zone soggette a elevato riscaldamento aerodinamico.

Compositi a matrice PEEK rinforzati con fibre di carbonio stanno progressivamente sostituendo leghe metalliche in applicazioni critiche, offrendo riduzioni di peso fino al quaranta percento con prestazioni meccaniche comparabili o superiori. Questi compositi trovano impiego nella realizzazione di elementi di fusoliera, superfici di controllo e componenti del carrello di atterraggio.

La resistenza intrinseca del PEEK alla corrosione e agli agenti chimici elimina inoltre la necessità di trattamenti superficiali protettivi richiesti dai materiali metallici, semplificando la manutenzione e riducendo i costi del ciclo di vita.

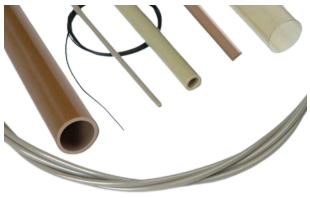


Figura 9 Esempio di tubi estrusi di PEEK.

1.1.4.2 – Settore Automotive

Nel settore automotive, l'interesse per il PEEK è cresciuto significativamente con lo sviluppo di veicoli elettrici e ibridi.
I motori elettrici e i sistemi di gestione della potenza operano a temperature elevate e richiedono materiali isolanti con eccellente stabilità termica e resistenza dielettrica.

Il PEEK viene impiegato nella realizzazione di isolatori per avvolgimenti di motori elettrici, connettori ad alta tensione, componenti di batterie agli ioni di litio e sistemi di gestione termica. La sua resistenza

chimica lo rende inoltre adatto per componenti a contatto con fluidi di raffreddamento e lubrificanti sintetici utilizzati nei veicoli moderni (Figura 9).

1.1.4.3 – Ingegneria meccanica avanzata

L'industria ha adottato il PEEK per applicazioni in ambienti particolarmente avversi. Guarnizioni, tenute e componenti di valvole in PEEK operano in presenza di idrocarburi aggressivi, acidi, basi e a temperature e pressioni elevate dove materiali elastomerici tradizionali degraderebbero rapidamente.



Figura 10 Guarnizioni in PEEK per sistemi Accelerated solvent extraction Restek.

La stabilità all'idrolisi del PEEK lo rende particolarmente adatto per applicazioni offshore e in ambienti sottomarini dove il contatto prolungato con acqua di mare ad alta temperatura rappresenta una sfida critica per molti materiali polimerici.

Cuscinetti e boccole autolubrificanti in PEEK o PEEK composito rappresentano un'alternativa efficace ai cuscinetti in bronzo o materiali ceramici in applicazioni che richiedono funzionamento senza lubrificazione, elevata resistenza all'usura e compatibilità con fluidi chimicamente aggressivi. Il basso coefficiente di attrito del PEEK contro metalli e la sua resistenza all'abrasione permettono di ottenere durate in servizio eccezionali anche in condizioni operative gravose.



Figura 11 Stelo femorale per artroprotesi totale d'anca sviluppato da Lima-Corporate, caratterizzato da geometria anatomica e superfici con rivestimenti osteointegrativi per favorire la stabilità primaria e secondaria dell'impianto. LimaCorporate è un'azienda italiana specializzata nello sviluppo e produzione di impianti ortopedici per chirurgia protesica e traumatologica.

1.1.4.4 – Dispositivi biomedicali

Il settore biomedico rappresenta uno degli ambiti applicativi più promettenti e in rapida espansione per il PEEK. La biocompatibilità del materiale, certificata da decenni di impiego clinico, combinata con il modulo elastico simile a quello dell'osso corticale, lo rende ideale per impianti ortopedici che devono integrarsi meccanicamente con il tessuto osseo circostante.

La problematica dello stress shielding, ovvero della schermatura delle sollecitazioni meccaniche che si verifica quando si utilizzano impianti metallici molto più rigidi dell'osso, può essere significativamente ridotta impiegando impianti in PEEK la cui rigidità è più compatibile con quella del tessuto naturale.



Figura 12 Gabbia intersomatica (interbody cage) in PEEK per fusione lombare. Dispositivo impiantabile inserito nello spazio intervertebrale a seguito di discectomia, progettato per ripristinare l'altezza del disco, stabilizzare il segmento e favorire l'osteointegrazione,% mediante riempimento con osso autologo o biomateriali osteoconduttivi.

Le gabbie intersomatiche per fusione spinale in PEEK costituiscono attualmente lo standard clinico per molti interventi di chirurgia vertebrale. Questi dispositivi vengono impiantati tra corpi vertebrali per mantenere l'altezza del disco intervertebrale e permettere la fusione ossea.

La radiotrasparenza del PEEK rappresenta un vantaggio fondamentale rispetto agli impianti metallici, permettendo il monitoraggio radiografico post-operatorio della fusione ossea senza artefatti da scatter metallico. Sviluppi recenti hanno portato alla realizzazione di gabbie in PEEK con superfici modificate o rivestite con idrossiapatite per migliorare l'osteointegrazione e accelerare il processo di fusione.

Componenti per chirurgia cranio-maxillo-facciale in PEEK permettono la ricostruzione personalizzata di difetti ossei complessi. Utilizzando tecniche di imaging tridimensionale e manifattura additiva, è possibile progettare e fabbricare impianti su misura che replicano fedelmente l'anatomia del paziente, garantendo risultati estetici e funzionali ottimali.

La stabilità chimica del PEEK in ambiente fisiologico e la sua resistenza ai processi di sterilizzazione ripetuti lo rendono adatto anche per strumentazione chirurgica riutilizzabile.

Protesi temporanee del ginocchio e dell'anca in PEEK stanno emergendo come alternativa per pazienti giovani che potrebbero richiedere multiple revisioni nel corso della vita. Il minore modulo elastico rispetto alle tradizionali protesi metalliche riduce lo stress shielding e preserva meglio la qualità dell'osso circostante, facilitando eventuali interventi di revisione futuri.

1.1.4.5 – Elettronica e semiconduttori

L'industria dei semiconduttori utilizza il PEEK per componenti che devono operare in ambienti chimicamente aggressivi e a temperature elevate tipici dei processi di fabbricazione di chip.

Supporti per wafer, fixture di processo e componenti di sistemi di deposizione chimica da fase vapore sfruttano l'eccezionale resistenza chimica del PEEK verso acidi, basi e solventi organici utilizzati nei processi fotolitografici e di etching.

La purezza del materiale e la bassa tendenza a rilasciare contaminanti sono requisiti critici in questo settore, dove anche tracce di impurezze possono compromettere le rese di produzione. Connettori elettrici ad alta temperatura e isolatori in PEEK trovano impiego in applicazioni elettroniche di potenza dove le temperature operative elevate precludono l'uso di materiali polimerici convenzionali. La stabilità dimensionale del materiale garantisce il mantenimento di tolleranze strette anche dopo cicli termici ripetuti, essenziale per garantire l'affidabilità delle connessioni elettriche nel tempo.



Figura 13 Sistema di manifattura additiva INDUSTRY F421 (3DGence). Stampante 3D industriale a tecnologia FFF (Fused Filament Fabrication) progettata per la lavorazione di polimeri ad alte prestazioni, tra cui PEEK, PEKK e ULTEM™.

1.1.4.6 – Tecnologie additive e sviluppi futuri

L'avvento della manifattura additiva ha aperto nuove prospettive applicative per il PEEK. La possibilità di fabbricare componenti con geometrie complesse impossibili da ottenere con tecnologie tradizionali sta ampliando significativamente il campo di applicazione del materiale. Strutture reticolari alleggerite, canali di raffreddamento conformi e geometrie ottimizzate topologicamente possono essere realizzate direttamente senza necessità di utensili o stampi costosi. Questo è particolarmente rilevante per la produzione di componenti personalizzati in piccoli lotti o di prototipi funzionali.

Nel settore biomedicale, la manifattura additiva di PEEK permette la realizzazione di impianti completamente personalizzati sull'anatomia specifica del paziente, partendo da dati di imaging medicale. Guide

chirurgiche personalizzate, modelli anatomici per la pianificazione pre-operatoria e impianti su misura possono essere prodotti con tempi e costi significativamente ridotti rispetto alla lavorazione tradizionale. La possibilità di incorporare porosità controllata negli impianti stampati può inoltre favorire l'ingrowth osseo e l'integrazione biologica.

Sviluppi recenti stanno esplorando la formulazione di compositi a matrice PEEK con rinforzi funzionalizzati per applicazioni ancora più avanzate. PEEK caricato con nanoparticelle di idrossiapatite per migliorare l'osteoconduttività, con fullereni o grafene per modulare le proprietà elettriche e termiche, e con fibre corte di carbonio per incrementare ulteriormente le prestazioni meccaniche rappresentano frontiere di ricerca attive. La compatibilità di questi compositi avanzati con i processi di manifattura additiva apre prospettive per la realizzazione di componenti multifunzionali con proprietà su misura.

L'interesse industriale e scientifico per il PEEK rimane quindi estremamente elevato. La combinazione unica di proprietà, unita alla possibilità di processare il materiale con tecnologie sia convenzionali sia additive, posiziona il PEEK come materiale strategico per applicazioni ad alto valore aggiunto in settori tecnologicamente avanzati. La continua evoluzione dei metodi di sintesi, formulazione e processo promette di ampliare ulteriormente il già ampio spettro applicativo di questo polimero ad alte prestazioni.

1.2 – Manifattura additiva (AM)

La manifattura additiva (i.e. Additive Manufacturing, AM) permette la produzione di oggetti complessi depositando materiale *layer by layer*, a partire da un design tridimensionale digitale.

Comprende un insieme di tecnologie di produzione diverse, accomunate concettualmente dalla modalità di costituzione dell'oggetto. Tra queste le più comuni ed utilizzate risultano:

- Fused Filament Fabrication - FFF
- Stereolithography - SLA
- Selective Laser Sintering - SLS

A differenza delle tecniche sottrattive tradizionali (e.g. fresatura, tornitura), nelle quali il manufatto finale è ottenuto tramite rimozione di materiale da un semilavorato, la manifattura additiva consente un utilizzo efficiente del materiale e una libertà geometrica difficilmente ottenibile con processi convenzionali.

1.2.1 – La tecnica

Dal punto di vista operativo, un processo di manifattura additiva si articola generalmente nelle seguenti fasi fondamentali:

(i) Progettazione digitale del componente mediante software CAD.

(ii) Slicing del modello, ovvero la suddivisione del volume in una sequenza di strati bidimensionali di spessore definito.

(iii) Processo fabbricazione, nel quale il materiale viene depositato, fuso, polimerizzato o sinterizzato strato dopo strato.

(iv) Eventuali post-processi, quali rimozione di supporti, trattamenti termici o finitura superficiale.

Le tecnologie additive possono essere classificate in base allo stato fisico del materiale di partenza (e.g. filamento, polvere, resina liquida), alla modalità di consolidamento (e.g. fusione termica, polimerizzazione foto-indotta, sinterizzazione) e alla sorgente di energia impiegata.

Nel caso dei materiali polimerici, riveste particolare importanza il profilo termico del processo, in quanto esso influenza direttamente la struttura molecolare finale, il grado di cristallinità, l'orientazione delle catene e la presenza di difetti interstrato.

Tra le diverse tecnologie additive per polimeri, la Fused Filament Fabrication (FFF) rappresenta una delle soluzioni più diffuse grazie alla semplicità del principio di funzionamento, al contenuto costo delle apparecchiature e all'ampia disponibilità di materiali termoplastici.

1.2.2 – Fused Filament Fabrication (FFF)

Fused Filament Fabrication (FFF) è una tecnica di manifattura additiva nella quale un filamento termoplastico viene alimentato in modo continuo all'interno di un estrusore riscaldato. Il materiale, portato a una temperatura superiore alla sua transizione vetrosa (e, nel caso dei semicristallini, prossima o superiore alla temperatura di fusione), viene estruso attraverso un ugello e depositato selettivamente secondo il percorso definito dallo slicing.

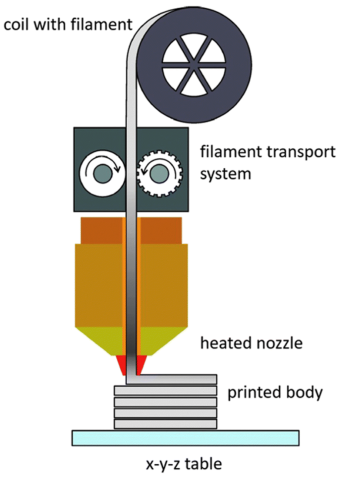


Figura 14 Rappresentazione schematica del processo FFF: il filamento viene alimentato dal sistema di trasporto, fuso nell'ugello riscaldato e depositato strato per strato sulla piattaforma mobile per la costruzione del pezzo.

Il processo FFF è intrinsecamente termo-meccanico: il materiale subisce riscaldamento, flusso viscoso, deposizione e successivo raffreddamento. Durante questo ciclo, le catene polimeriche possono orientarsi lungo la direzione di estrusione e solidificare in uno stato che dipende fortemente da:

(i) temperatura dell'ugello;

(ii) temperatura del piano di stampa;

(iii) velocità di deposizione;

(iv) tempo di raffreddamento tra strati;

(v) geometria e sequenza dei layer.

Nei materiali semicristallini (e.g. PEEK, PP, PA), tali parametri influenzano in modo critico la cinetica di cristallizzazione, la dimensione e l'orientazione delle lamelle cristalline e, di conseguenza, le proprietà meccaniche, termiche e chimiche del manufatto finale.

Un'ulteriore caratteristica della FFF è la presenza di una struttura anisotropa: le proprietà del pezzo stampato risultano generalmente diverse lungo la direzione di deposizione, all'interno del layer e nella direzione perpendicolare agli strati, a causa dell'adesione interstrato e della storia termica locale.

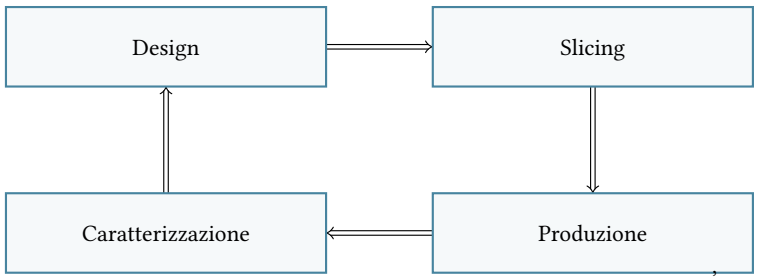


Figura 15 Schema del flusso di lavoro nella manifattura additiva. Il processo comprende le fasi di progettazione (Design), preparazione del modello (Slicing), produzione del componente (Produzione) e caratterizzazione del manufatto (Caratterizzazione). Le frecce denotano la natura iterativa del processo: i risultati della caratterizzazione retroagiscono sulle fasi di progettazione e produzione.

1.2.3 – Caratterizzazione

La caratterizzazione dei manufatti ottenuti in AM costituisce una sfida analitica peculiare rispetto ai processi di lavorazione convenzionali.

La natura intrinsecamente termomeccanica del processo, in cui il materiale subisce cicli rapidi di fusione, flusso viscoso e solidificazione ripetuti per ciascun strato depositato, genera una microstruttura eterogenea e anisotropa. Le proprietà locali del materiale, quali il grado

di cristallinità, l'orientazione molecolare, la qualità dell'adesione interstrato e la presenza di difetti o porosità, dipendono in modo sensibile dai parametri di stampa adottati e variano spazialmente all'interno del pezzo.

La correlazione tra queste grandezze microstrutturali e le prestazioni meccaniche, termiche e chimiche del manufatto rappresenta pertanto il nodo centrale della qualificazione dei componenti prodotti per FFF. In questo contesto, la caratterizzazione dei materiali stampati richiede tecniche in grado di operare su scale diverse e di accedere a informazioni strutturali locali.

Accanto alle tecniche di analisi tradizionalmente impiegate per i polimeri, quali la calorimetria a scansione differenziale, la diffrazione dei raggi X e le prove meccaniche standardizzate, le tecniche spettroscopiche rivestono un ruolo crescente nella letteratura scientifica dedicata alla manifattura additiva. Esse consentono di investigare la struttura molecolare e supramolecolare del materiale in modo non distruttivo e, nel caso della micro-spettroscopia, con elevata risoluzione spaziale. La possibilità di eseguire misure puntali o mappature sulla superficie del componente permette di rivelare gradienti microstrutturali altrimenti inaccessibili, costruendo un collegamento diretto tra le condizioni locali di processo e la struttura risultante del materiale.

1.2.3.1 – Grado di cristallinitá

In particolare, la misura del grado di cristallinitá é una proprietá d'interesse relativamente[3] alla produzione di polimeri semicristallini. La determinazione può essere effettuata mediante diverse tecniche sperimentali, ciascuna caratterizzata da vantaggi e limitazioni specifiche.

[3] Il comportamento meccanico e termico del materiale nel manufatto completo sono legate a questa caratteristica.

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) rappresenta il metodo più diffuso nella comunità dei polimeri. Tuttavia, si tratta di una tecnica distruttiva e la frazione di campione macroscopico prelevata per condurre l'analisi é minima. Si rende necessario procedere con piú analisi per ottenere un'informazione mediata sul manufatto.

Le misure di densità, pur essendo considerate il metodo di riferimento con la migliore incertezza assoluta, risultano poco affidabili per campioni prodotti mediante manifattura additiva: la presenza di microvuoti intrappolati durante il processo di fabbricazione altera il valore di densità misurato, rendendo impossibile distinguere il contributo della porosità da quello della fase amorfa.

La diffrazione di raggi X offre un approccio non distruttivo alla stima della cristallinità, con il vantaggio di fornire un'informazione mediata su un volume rappresentativo del materiale. Inoltre, alcune metodologie di analisi quantitativa consentono di determinare la frazione cristallina dal rapporto tra area cristallina e area totale del diffrattogramma senza necessità di standard di calibrazione esterni, risultando particolarmente utili per confronti relativi tra campioni con diversa storia termica. Occorre tuttavia considerare che eventuali orientazioni

preferenziali delle lamelle cristalline, tipiche dei processi di estrusione e deposizione, possono influenzare significativamente le intensità relative dei picchi e quindi alterare la stima della cristallinità.

Le tecniche spettroscopiche vibrazionali, quali la spettroscopia Raman ed IR, offrono la possibilità, se accoppiate a un microscopio, di eseguire misure spazialmente risolte con risoluzioni dell'ordine del micrometro. Questa caratteristica le rende particolarmente adatte all'analisi di campioni stampati in FFF, dove la variabilità strutturale tra strati, tra zone periferiche e cuore del pezzo e lungo le direzioni di deposizione costituisce un'informazione fondamentale. Tuttavia, l'impiego di indicatori spettroscopici come proxy della cristallinità richiede una calibrazione rigorosa mediante standard a cristallinità nota, determinata con tecniche indipendenti, al fine di stabilire correlazioni quantitative affidabili tra i parametri spettrali e il grado di cristallinità effettivo.

1.2.4 – Relazione con la spettroscopia

Le tecniche spettroscopiche si inseriscono nel ciclo di produzione additiva in modo trasversale, trovando applicazione in ciascuna delle sue fasi principali e configurandosi come strumenti di controllo e ottimizzazione a livello sia di materiale che di processo.

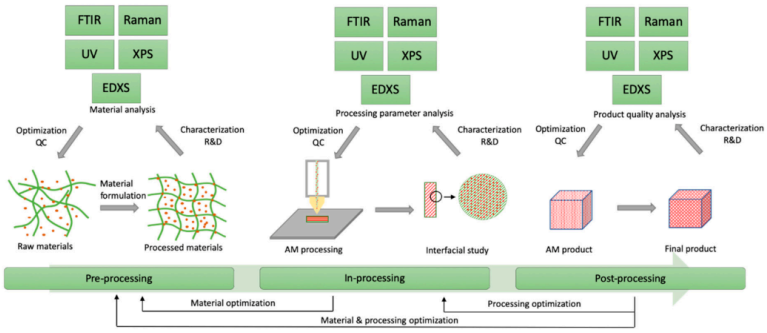


Figura 16 Schema del ruolo delle tecniche spettroscopiche nel ciclo di controllo della manifattura additiva. Le tre fasi principali del processo, pre-processing, in-processing e post-processing, sono affiancate dalle rispettive funzioni di analisi spettroscopica: caratterizzazione del materiale di alimentazione, monitoraggio in tempo reale del processo e analisi della qualità del prodotto finito. Le frecce di retroazione indicano come i risultati della caratterizzazione alimentino i cicli di ottimizzazione del materiale e del processo, conferendo al sistema una natura iterativa e adattiva.

Nella fase di pre-processing, la spettroscopia consente di verificare le proprietà del materiale di alimentazione, tra cui la composizione chimica, l'omogeneità, la presenza di interazioni fisiche o chimiche e la stampabilità del filamento: informazioni che condizionano direttamente la scelta dei parametri di processo e la qualità del manufatto finale.

Durante la fase di in-processing, le tecniche spettroscopiche rapide e non distruttive possono essere impiegate per il monitoraggio in

tempo reale delle proprietà del pezzo in costruzione, quali la geometria interfacciale, l'adesione interstrato, la porosità e la presenza di difetti strutturali, con la possibilità di retroagire immediatamente sui parametri di stampa per correggere eventuali anomalie.

Nella fase di post-processing, l'analisi spettroscopica del manufatto finito permette di valutare l'integrità chimica e strutturale del componente, rilevando variazioni nei legami molecolari, modifiche indotte dal ciclo termico, distribuzione degli additivi e degradazione del materiale, con l'obiettivo di verificare la conformità del prodotto ai requisiti prestazionali o di orientare l'ottimizzazione delle iterazioni successive del processo.

La natura ciclica e retroattiva di questo schema, in cui i risultati della caratterizzazione alimentano continuamente le fasi di ottimizzazione sia del materiale che del processo, rende le tecniche spettroscopiche un elemento strutturale della qualificazione dei componenti prodotti per manifattura additiva.

1.3 – X-Ray Diffraction (XRD)

1.3.1 – La tecnica

La diffrazione di raggi X (XRD) rappresenta una delle metodologie d'indagine strutturale più potenti per la caratterizzazione della materia allo stato solido, permettendo di risalire all'arrangiamento atomico all'interno di un reticolo cristallino.

Il principio fisico fondamentale risiede nello scattering elastico (o scattering Rayleigh) subito dai fotoni X quando incidono sugli elettroni degli atomi che costituiscono il cristallo. Poiché la lunghezza d'onda λ dei raggi X è dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche nei solidi (nell'ordine degli Angström), il cristallo funge da reticolo di diffrazione tridimensionale.

Il fenomeno può essere descritto efficacemente attraverso la Legge di Bragg, che interpreta la diffrazione come una riflessione dei raggi X da parte di piani cristallografici paralleli, identificati dagli indici di Miller (hkl) e distanziati tra loro di un valore d. Quando un fascio monocromatico incide su tali piani con un angolo θ, si verifica un'interferenza costruttiva tra le onde diffuse solo se la differenza di cammino ottico tra i raggi riflessi da piani adiacenti è pari a un multiplo intero della lunghezza d'onda.

Tale condizione è formalizzata dall'equazione:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{1.2}$$

dove n rappresenta l'ordine di diffrazione, λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente, d la distanza interplanare e θ l'angolo di incidenza (angolo di Bragg).

1.3.2 – XRD e polimeri semicristallini

I polimeri semicristallini presentano una struttura intrinsecamente bifasica, in cui domini cristallini altamente ordinati coesistono con regioni amorfe caratterizzate da distribuzione casuale delle catene macromolecolari.

Tale struttura ha origine nei processi di cristallizzazione parziale che si sviluppano durante il raffreddamento del fuso o a seguito di trattamenti termici, e determina in modo diretto le proprietà meccaniche, termiche e di barriera del materiale.

La diffrazione di raggi X in geometria wide-angle (WAXD) rappresenta lo strumento analitico piu diretto per la caratterizzazione strutturale di questi sistemi, essendo sensibile sia all'ordine a lungo raggio delle regioni cristalline sia alla distribuzione statistica delle distanze interatomiche nelle regioni amorfe.

Il diffrattogramma di un polimero semicristallino è la sovrapposizione di due contributi distinti.

(i) Le regioni cristalline, organizzate in lamelle all'interno di strutture sferulitiche, producono riflessi di Bragg affilati e ben definiti a specifici angoli 2θ, corrispondenti alle famiglie di piani reticolari della cella elementare.

(ii) Le regioni amorfe, prive di ordine a lungo raggio, generano invece una banda larga e diffusa, centrata attorno a valori di 2θ caratteristici della distanza media tra le catene disordinate.

Nei polimeri, le riflessioni cristalline risultano generalmente piu allargate rispetto a quelle tipiche dei materiali metallici o ceramici, a causa delle ridotte dimensioni dei cristalliti e dell'elevata concentrazione di difetti strutturali.

L'analisi XRD dei polimeri consente di determinare i parametri di cella della fase cristallina, di stimare le dimensioni medie dei cristalliti per via della larghezza dei picchi, e di caratterizzare l'orientamento preferenziale delle catene, che nei materiali processati per estrusione o stampaggio a iniezione può essere significativo. Nei materiali prodotti per manifattura additiva, e in particolare per FFF, l'anisotropia strutturale indotta dalla deposizione orientata del filamento costituisce un elemento di complessita aggiuntivo nell'interpretazione dei dati diffrattometrici.

Una sfida analitica rilevante nell'interpretazione dei diffrattogrammi polimerici e la separazione dei contributi cristallino e amorfo, che si sovrappongono nello stesso intervallo angolare. Murthy e Minor hanno proposto una procedura generale per la valutazione della diffusione amorfa nei polimeri semicristallini, che consiste nell'utilizzare il pattern di diffrazione di un campione ad elevato grado di cristallinità come riferimento per derivare un template del profilo amorfo, successivamente impiegato nell'analisi di campioni meno ordinati.

Tale approccio e particolarmente utile nei casi in cui un campione completamente amorfo non possa essere preparato facilmente. Più in generale, la deconvoluzione richiede assunzioni sul profilo analitico utilizzato per descrivere le componenti cristalline, tipicamente funzioni di Voigt o pseudo-Voigt, e sulla forma del fondo amorfo, spesso modellato con funzioni polinomiali di Chebyshev o con picchi pseudo-Voigt ad ampiezza elevata.

1.3.3 – Grado di cristallinità

La stima del grado di cristallinità mediante XRD si fonda sulla proporzionalità tra l'intensità integrata dei contributi di intensità XRD e la quantità di fase che li genera. Nel caso dei polimeri semicristallini, adottando il modello a due fasi, il grado di cristallinità χ_c viene definito come la frazione volumetrica o di massa della fase cristallina rispetto alla totalità del materiale.
Il grado di cristallinità χ_c viene comunemente calcolato come:

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \tag{1.3}$$

dove A_c e l'intensità integrata dei picchi cristallini e A_a e quella associata alla banda dell'amorfo, entrambe calcolate dopo sottrazione del fondo strumentale. Il valore ottenuto dipende criticamente dal metodo di separazione dei contributi, dalla procedura di sottrazione del fondo e dal modello di profilo utilizzato per la deconvoluzione, rendendo la comparabilità tra risultati ottenuti con approcci diversi potenzialmente limitata. Inoltre, nei campioni stampati in FFF l'anisotropia e la non omogeneità possono influenzare il risultato.

Madsen et al.[XI] hanno presentato una rassegna sistematica delle principali metodologie per la determinazione del contenuto amorfo mediante XRD da polveri, valutandone le prestazioni su un sistema di campioni sintetici a composizione controllata.

[XI] Madsen, I. C. et al. (2011) *Zeitschrift für Kristallographie «Description and Survey of Methodologies for the Determination of Amorphous Content via X-ray Powder Diffraction»* ,

Il lavoro evidenzia come la scelta del metodo dipenda dalle caratteristiche del sistema in esame e dalle risorse analitiche disponibili. Le metodologie esaminate si distinguono in approcci diretti, in cui il contributo della fase amorfa al diffrattogramma è misurato esplicitamente, e approcci indiretti, in cui le abbondanze assolute delle fasi cristalline vengono determinate e il contenuto amorfo e ricavato per differenza.

Tra i metodi diretti, il metodo del picco singolo è il più semplice da implementare: sfrutta l'intensita netta di un singolo riflesso della componente amorfa, previa stima del fondo, e richiede una curva di calibrazione costruita su campioni di riferimento a composizione nota. Pur vantaggioso per la sua semplicita operativa, e applicabile solo quando il contributo amorfo e sufficientemente elevato da essere distinguibile dal fondo strumentale, e richiede correzioni per la variazione del coefficiente di assorbimento di massa in campioni a composizione chimica variabile.

I metodi a profilo intero (whole pattern) si basano sull'analisi Rietveld del diffrattogramma completo e consentono una modellazione piu accurata di tutti i contributi presenti nel pattern.

Il metodo dello standard interno prevede l'aggiunta al campione di una quantita nota di un materiale cristallino di riferimento a struttura nota; le abbondanze delle fasi cristalline vengono normalizzate rispetto al contenuto misurato dello standard, e il contenuto amorfo e derivato come frazione non considerata.

Il metodo dello standard esterno utilizza invece un fattore di normalizzazione K determinato su un campione di riferimento separato, applicandolo successivamente alla serie di campioni analizzati senza necessita di contaminazione del campione.

Questi due metodi indiretti risultano particolarmente sensibili agli errori nei parametri strutturali delle fasi cristalline, in particolare ai parametri di spostamento atomico (ADP), la cui imprecisa definizione puo introdurre sistematici significativi specialmente alle basse concentrazioni di fase amorfa.

Il metodo LCM (Linear Calibration Model) rappresenta un approccio diretto basato su pattern intero, in cui il fattore di scala della componente amorfa, estratto dall'analisi Rietveld, viene correlato alla sua concentrazione tramite una funzione lineare di calibrazione; tale metodo assorbe nelle costanti di calibrazione molti degli errori residui legati, ad esempio, alla microassorbimento.

Il metodo PONKCS (Partial Or No Known Crystal Structure), sviluppato da Scarlett e Madsen (2006), consente di trattare fasi amorfe o a struttura parzialmente nota assegnando loro un valore empirico del prodotto ZMV, ricavabile da una miscela di composizione nota, ed includendole formalmente nel raffinamento Rietveld in modo da ottenere una misura diretta del loro contenuto.

Il metodo del grado di cristallinità (DOC), basato su Rietveld, calcola il grado di cristallinità come il rapporto tra l'area totale sotto i picchi cristallini e l'area totale sotto l'intero pattern calcolato, includendo la componente amorfa; esso non richiede costanti di calibrazione ma risulta meno accurato rispetto ai metodi calibrati.

Infine, il metodo della struttura completa utilizza una struttura cristallina con parametri di dimensione dei cristalliti e microstrain lasciati liberi di raffinare verso valori che riproducono il profilo amorfo osservato, trattando di fatto la fase amorfa come una fase cristallina nanometrica altamente difettosa.

La valutazione comparativa di questi metodi, condotta da Madsen et al. (2011) su campioni con contenuto amorfo compreso tra 0 e 50% in peso, indica che tutti i metodi forniscono approssimazioni ragionevoli nell'intero intervallo di concentrazione. Tuttavia, i metodi basati su calibrazione, come il singolo picco, LCM e PONKCS, tendono a

raggiungere la maggiore accuratezza assoluta grazie all'assorbimento degli errori sistematici residui nelle costanti di calibrazione.

I metodi indiretti, in particolare lo standard interno, risultano molto sensibili a errori nella modellazione delle fasi cristalline e possono produrre stime fortemente distorte in presenza di parametri strutturali poco accurati.

Il metodo DOC e il metodo a struttura completa risultano sistematicamente meno accurati nelle condizioni testate. E importante sottolineare che la determinazione del grado di cristallinità mediante XRD implica necessariamente l'adozione del modello a due fasi, in cui il materiale e considerato una miscela di fase cristallina pura e fase amorfa pura, prive di zona di transizione. Tale assunzione costituisce una semplificazione della realtà strutturale dei polimeri, nei quali esiste una zona interfacciale tra lamelle cristalline e matrice amorfa caratterizzata da ordine intermedio.
Di conseguenza, i valori di cristallinità ottenuti mediante XRD possono differire sistematicamente da quelli determinati con tecniche complementari come la calorimetria differenziale a scansione (DSC), la misura della densità o la spettroscopia Raman, ciascuna delle quali risulta sensibile ad aspetti diversi dell'ordine strutturale.

1.3.4 – PEEK e XRD stato dell'arte

La diffrazione di raggi X rappresenta una tecnica consolidata per la caratterizzazione strutturale del PEEK.

Fin dalla prima descrizione della cella elementare ortorombica, determinata a partire dalle posizioni angolari dei riflessi principali, l'XRD e stato impiegato sistematicamente per la determinazione dei parametri di cella, della dimensione dei cristalliti e del grado di cristallinità in campioni soggetti a diverse condizioni di processo e trattamento termico.

La tecnica e stata applicata a PEEK puro, a compositi e a campioni ottenuti con diversi processi di trasformazione, confermando in tutti i casi l'assenza di polimorfismo e la stabilita della struttura cristallina ortorombica al variare delle condizioni di cristallizzazione.

L'analisi dei profili di diffrazione permette di identificare i riflessi caratteristici che definiscono l'impronta digitale cristallografica del polimero. La tabella seguente riporta i riflessi principali e le relative distanze interplanari misurate per campioni di fibra orientata.

Riflesso (hkl)	Angolo 2θ (Cu K_α)	Intensità relativa
1 1 0	18.74°	Molto alta
1 1 1	20.80°	Alta
2 0 0	22.69°	Alta
1 1 2	26.08°	Media
2 1 1	28.75°	Media
0 2 0	30.06°	Debole

Tabella 4 Principali riflessi di diffrazione osservati per il PEEK in cella ortorombica convenzionale (gruppo spaziale *Pbcn*). Le intensità relative sono stimate dai dati sperimentali di fibre orientate riportati in letteratura. (Il riflesso 112 è meno intenso e può risultare parzialmente sovrapposto al contributo amorfo).

Un esempio rappresentativo dei diffrattogrammi ottenibili e riportato in Doumeng et al., che raccoglie i pattern XRD di campioni di PEEK a diverso grado di cristallinità, ottenuti sia per cristallizzazione dallo stato vetroso che dallo stato fuso.

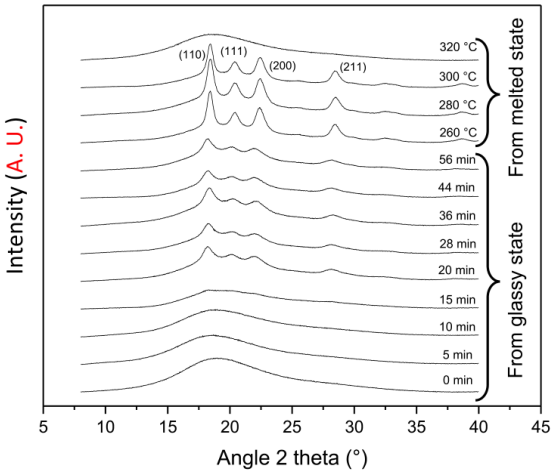


Figura 17 Evoluzione dei profili di diffrazione di raggi X (XRD) per campioni di PEEK in funzione della storia termica e del grado di cristallinità. I pattern mostrano la transizione da una struttura prevalentemente amorfa (caratterizzata dall'ampio alone diffuso tra 15° e 25° 2θ) a una struttura semicristallina con la comparsa dei riflessi caratteristici della cella ortorombica, indicizzati come 110, 111, 200 e 211. Adattato da Doumeng et al.

Per campioni a basso grado di cristallinità il diffrattogramma presenta esclusivamente l'halo amorfo diffuso centrato attorno a 18-20° 2θ, senza riflessi cristallini risolti.

Al crescere della cristallinità compaiono e si intensificano i picchi corrispondenti ai piani reticolari della cella ortorombica, indicizzati come 110, 111, 200 e 211, con un progressivo restringimento dei profili di picco indicativo del miglioramento della qualita cristallina. I campioni cristallizzati dal fuso mostrano picchi significativamente piu intensi

rispetto a quelli cristallizzati dallo stato vetroso, confermando il ruolo determinante della storia termica sul grado di cristallinità finale del materiale.

1.4 – Raman

1.4.1 – La tecnica

La spettroscopia Raman è una tecnica di caratterizzazione spettroscopica non distruttiva che sfrutta la diffusione inelastica della luce per ottenere informazioni sulle vibrazioni, rotazioni e altri movimenti a bassa energia delle molecole. Quando un fascio di luce monocromatica interagisce con una sostanza, la maggior parte dei fotoni viene diffusa elasticamente (diffusione Rayleigh). Tuttavia, una piccola frazione subisce uno spostamento in energia a causa dell'interazione con i livelli vibrazionali della molecola: questo fenomeno è noto come effetto Raman, scoperto da C.V. Raman nel 1928.

Dal punto di vista teorico la luce incidente induce una polarizzazione elettronica oscillante nella molecola. Se la polarizzabilità della molecola cambia durante una vibrazione, la diffrazione della luce genera componenti di frequenza leggermente diverse da quella incidente.

La differenza di frequenza rispetto al fotone incidente risulta:

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu_s \tag{1.4}$$

$\Delta\nu$ corrisponde all'energia dei modi vibrazionali della molecola. Questo spostamento può essere positivo (Stokes) o negativo (anti-Stokes) rispetto alla luce incidente. Nel caso Stokes il fotone risulta diffuso con minore energia[4]. Nell'Anti-Stokes il fotone viene diffuso con maggiore energia.

[4] Tipicamente vengono considerati gli shift Stokes

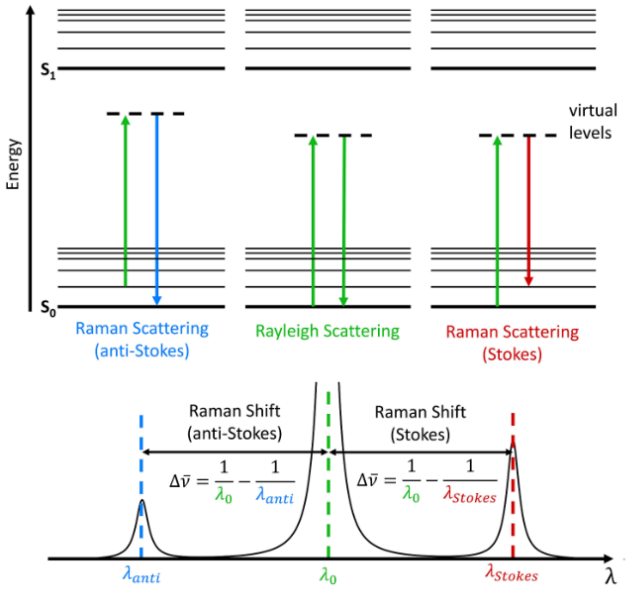


Figura 18 Schema energetico dei processi di diffusione elastica (Rayleigh) e inelastica (Raman Stokes e Anti-Stokes). I livelli energetici vibrazionali fondamentali S_0 e eccitati S_1 interagiscono con la luce incidente, generando fotoni diffusi con shift energetico positivo (Anti-Stokes) o negativo (Stokes) rispetto alla lunghezza d'onda del laser λ_0. Il grafico in basso mostra lo spettro Raman corrispondente, con i picchi Stokes e Anti-Stokes spostati rispetto al picco Rayleigh.

La micro-Raman è una variante ad alta risoluzione spaziale che integra un microscopio ottico nel percorso del laser, consentendo di ottenere spettri Raman con risoluzione micrometrica sulla superficie del campione.

Permette analisi di piccole aree o inclusioni, dà la possibilità di combinare con mappatura spaziale dei modi vibrazionali, ottenendo informazioni sulla eterogeneità chimica del campione. Risulta applicabile anche a campioni solidi, liquidi e film sottili, senza necessità di preparazioni invasive.

Dal punto di vista teorico, il micro-Raman mantiene gli stessi principi della Raman classica, ma la risoluzione spaziale dipende dal diametro del punto focale del laser e dalla lunghezza d'onda del laser incidente.

1.4.2 – Correlazione con cristallinità

La spettroscopia Raman, estesa alla micro-Raman, rappresenta una tecnica di primaria importanza per la quantificazione del grado di cristallinità in materiali semicristallini, inclusi polimeri, silicio e materiali carboniosi.

La fondamentale correlazione tra il segnale vibrazionale e l'ordine strutturale risiede nella sensibilità intrinseca della tecnica alle variazioni di stato conformazionale, dimensione dei cristalliti e densità di difetti. A differenza di tecniche come XRD, che forniscono informazioni su parametri reticolari e dimensioni cristalline medie, la spettro-

scopia Raman offre una prospettiva complementare legata all'ordine molecolare locale e alle transizioni conformazionali.

Il principio teorico cardine che governa l'analisi della cristallinità mediante Raman risiede nella distinzione spettrale tra contributi vibrazionali associati a fasi cristalline ordinate e fasi amorfe disordinate. Tale differenziazione riflette la rottura delle regole di selezione nel caso di strutture amorfe, dove la mancanza di ordine a lungo raggio abilita modi vibrazionali altrimenti proibiti.

L'estrazione quantitativa del grado di cristallinità richiede la definizione rigorosa di figure di merito che traducano le caratteristiche spettrali in parametri strutturali. Le principali metriche impiegate in letteratura possono essere classificate come segue.

Il rapporto tra intensità (o aree) di bande cristalline e amorfe costituisce l'approccio più diretto.

La larghezza a metà altezza (Full Width at Half Maximum, FWHM) dei picchi Raman costituisce un indicatore diretto della qualità cristallina e della distribuzione di stati vibrazionali. Valori elevati di FWHM indicano una distribuzione più ampia di stati vibrazionali, tipica di strutture amorfe o nanocristalline con elevata densità di difetti.

Un metodo avanzato, denominato *Self-consistent Absolute Methodology* (SAM), permette la stima diretta della percentuale di cristallinità (PC) attraverso la relazione che segue.

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_c + \gamma A_a} \tag{1.5}$$

dove A_c e A_a rappresentano le aree integrate dei picchi cristallino e amorfo, rispettivamente, e γ è il rapporto delle sezioni d'urto di scattering Raman integrate, stimabile attraverso misure a temperatura variabile. Tale approccio supera la limitazione della natura semi-quantitativa della Raman, fornendo valori assoluti confrontabili con tecniche calorimetriche (DSC) o diffrattometriche (XRD).

L'applicazione rigorosa della spettroscopia Raman alla quantificazione della cristallinità impone la considerazione di diversi fattori sperimentali e concettuali.

La dipendenza strumentale richiede che ogni apparato sperimentale sia tarato mediante campioni di riferimento con cristallinità nota, determinata attraverso tecniche indipendenti (e.g. XRD o DSC). Tale procedura è essenziale poiché i rapporti di intensità possono variare significativamente in funzione della geometria ottica, della risoluzione spettrale e della risposta del rivelatore.

In secondo luogo, la scelta tra l'utilizzo di altezze di picco (I) o aree integrate (A) non è banale. Per bassi livelli di disordine, l'area integrata è preferibile in quanto rappresenta la probabilità totale del processo di scattering, mentre per elevati gradi di disordine la *decoupling* tra

intensità e larghezza di picco fornisce informazioni più ricche sulla natura del disordine stesso.

Per i polimeri semicristallini, la sovrapposizione spettrale tra contributi cristallini e amorfi richiede l'impiego di tecniche di deconvoluzione, come fitting gaussiani o lorentziani. Tale approccio permette di separare contributi relativi a singole catene ordinate da quelli propriamente cristallini, distinguendo tra ordine conformazionale locale e ordine reticolare a lungo raggio.

1.4.3 – PEEK e Raman stato dell'arte

La caratterizzazione del PEEK mediante spettroscopia Raman ha attraversato un'evoluzione significativa a partire dagli anni Ottanta, parallelamente allo sviluppo della tecnologia FT-Raman (Fourier Transform Raman) che ha superato le limitazioni imposte dalla fluorescenza persistente nei polimeri aromatici.

Il lavoro di Louden, JD,[XII], pubblicato su Polymer Communications, rappresenta il primo studio sistematico che ha correlato lo spettro Raman del PEEK al grado di cristallinità.

In particolare, Louden identificò per primo che la frequenza del modo C=O shifta da 1651 cm^{-1} (amorfo) a 1644 cm^{-1} (cristallino). L'intensità relativa del modo C-O-C simmetrico (1146 cm^{-1}) diminuisce con l'aumentare della cristallinità.

Prima del 1990, l'uso della spettroscopia Raman era limitato dal problema della fluorescenza persistente. Agbenyega et al.[XIII] (1990) pubblicarono il primo studio su PEEK utilizzando la Fourier Transform Raman spectroscopy (FT-Raman) con eccitazione nel vicino infrarosso (1.064 µm), superando i limiti della tecnica convenzionale.

Everall et al.[XIV] estesero lo studio a fibre di PEEK orientate, evidenziando per primo come il rapporto di intensità proposto da Louden fosse sensibile anche all'orientamento molecolare, oltre che alla cristallinità. Questo lavoro segnalò la necessità di cautela nell'applicazione dei criteri spettroscopici a campioni anisotropi.

[XII] Louden, JD (1986) *Polymer communications (Guildford) «Crystallinity in Poly (Aryl-Ether Ketone) Films Studied by Raman Spectroscopy»* ,

[XIII] Agbenyega, J. et al. (1990) *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy «Applications of Fourier Transform Raman Spectroscopy in the Synthetic Polymer Field»* ,

[XIV] Everall, N. et al. (1991) *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy «The Use of Polarised Fourier Transform Raman Spectroscopy in Morphological Studies of Uniaxially Oriented PEEK Fibres—Some Preliminary Results»* ,

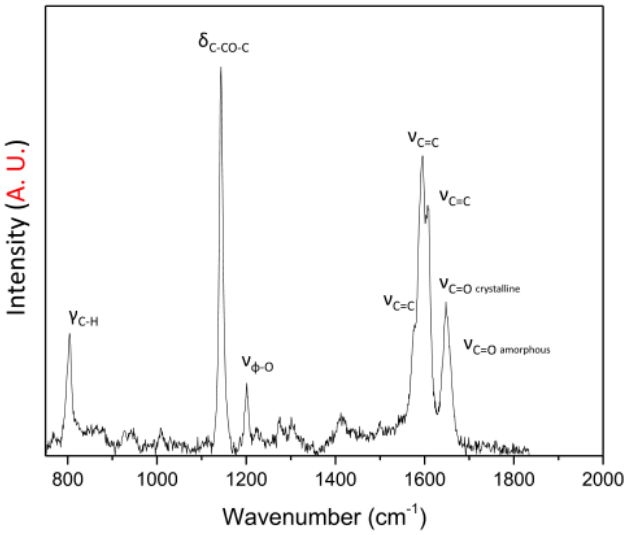


Figura 19 Spettro FT-Raman di un campione di PEEK commerciale (spessore 250 µm). Le condizioni sperimentali includono eccitazione con laser Nd:YAG a 1064 nm (potenza 200 mW), risoluzione spettrale di 4 cm^{-1} e 200 accumulazioni. Sono evidenziate le principali bande vibrazionali: lo stretching simmetrico C–O–C a 1146 cm^{-1}, le vibrazioni di stretching degli anelli aromatici C=C a 1595 e 1607 cm^{-1}, e il doppietto carbonilico a 1644 cm^{-1} (fase cristallina) e 1651 cm^{-1} (fase amorfa). Spettro adattato da Doumeng et al.,

Lo spettro Raman del PEEK presenta bande intense nella regione 1800–600 cm^{-1}, con pattern distintivi per le vibrazioni degli anelli aromatici, dei gruppi carbonilici e degli eteri.

Le assegnazioni principali, riportate in dettaglio da Ellis et al.[XV] e confermate da Doumeng et al.[XVI], sono riportate nella tabella alla pagina successiva

[XV] Ellis, G. et al. (1997) *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy «Fourier Transform Raman Spectroscopy in the Study of Technological Polymers Part 1: Poly(Aryl Ether Ketones), Their Composites and Blends»* ,

[XVI] Doumeng, M. et al. (2021) *Polymer Testing «A Comparative Study of the Crystallinity of Polyetheretherketone by Using Density, DSC, XRD, And Raman Spectroscopy Techniques»* ,

Posizione (cm^{-1})	Intensità	Assegnazione	Caratteristiche fasi
3067	m	ν(C–H) aromatico	Presente in entrambe le fasi; leggero splitting cristallino/amorfo
1651	m, sh	ν(C=O)	Fase amorfa; spalla a più alto numero d'onda
1644	m	ν(C=O)	Fase cristallina; coniugazione aumentata per coplanarità anelli
1607	s, sh	ν(C=C) anello	Sensibile alla cristallinità
1595	vs	ν(C=C) anello	Riferimento interno; poco sensibile all'ambiente
1588	m, sh	ν(C=C) anello	Aumenta con la cristallinità; cristallo-specifico
1575	w, sh	ν(C=C) anello	Contributo diphenil-eterico
1499	vw	Stretching asimmetrico anello	Modo complesso aromatico
1415	w	ν(C–C) / deformazione anello	Debole in entrambe le fasi
1306	w	ν(C–C) / modo anello	
1243	m	ν(C–O–C) asimmetrico	Più evidente in PEK che in PEEK
1201	w	ν(aryl–O)	Intensità correlata al contenuto etereo
1146	vs	δ(C–CO–C) / ν(C–O–C) simmetrico	Molto forte; sensibile a orientamento e cristallinità; risposta dicromatica
1012	vw	Breathing mode anello p-sost.	Debole, interferenze possibili in compositi
882	w	Ring mode / δ(anello)	Deformazione anello
808	s	γ(C–H) out-of-plane	Forte; bending fuori piano idrogeni aromatici

Tabella 5 Principali bande Raman del PEEK, tabella riadattata da Ellis et al..
vs = molto forte; s = forte; m = medio; w = debole; vw = molto debole; sh = spalla (shoulder).
ν = stretching; δ = bending/deformazione; γ = out-of-plane bending.

,

2 Razionale tesi

Il presente capitolo illustra la rilevanza strategica dello studio, inserendolo nel contesto macroeconomico della produzione industriale di PEEK e nell'evoluzione della ricerca scientifica nel campo della manifattura additiva ad alte prestazioni. Vengono evidenziate le criticità insite nel processo FFF di PEEK che giustificano l'approccio sperimentale adottato.

Indice

2.1 Premesse 29
2.1.1 Il PEEK: dimensioni di mercato e sviluppi 29
2.1.2 Evoluzione accademica 30
2.1.3 Criticità e lacune .. 30
2.2 Obiettivi 31

2.1 – Premesse

2.1.1 – Il PEEK: dimensioni di mercato e sviluppi

Il polietereterchetone (PEEK) si colloca oggi tra i polimeri ad alte prestazioni più strategicamente rilevanti per l'industria manifatturiera avanzata. L'analisi delle dinamiche di mercato del PEEK è ostacolata da una significativa variabilità nelle stime proposte dalle principali agenzie di ricerca industriale, che riportano valori per il 2024-2025 oscillanti tra i 600 milioni e i 1.5 miliardi di USD. Nonostante l'incertezza sui valori assoluti, esiste un consenso trasversale tra le fonti analizzate riguardo al trend di crescita del settore.

La struttura oligopolistica del mercato[5] conferisce al materiale un alto valore aggiunto e una stabilità tecnologica garantita da investimenti continui in R&D. Il segmento dei compositi caricati rappresenta la fetta maggiore del mercato.

[5] Victrex, Syensqo ed Evonik Industries AG che controllano circa l'80% della capacità produttiva mondiale

Nonostante il PEEK sia tradizionalmente processato per estrusione e stampaggio a iniezione, l'adozione della Fused Filament Fabrication (FFF) è un tema importante. Questa espansione è trainata principalmente dai settori aerospaziale, biomedicali, e automotive.

2.1.2 – Evoluzione accademica

L'interesse accademico per il PEEK processato via AM è cresciuto in modo notevole nell'ultimo decennio.

Questo trend è coerente con l'evoluzione generale della stampa 3D in campo chirurgico, dove il PEEK si impone come materiale di riferimento per modelli anatomici e impianti personalizzati. Tuttavia, la distribuzione geografica della produzione scientifica rivela una concentrazione anglofona e cinese, con relativa scarsità di studi sistematici sulla microstruttura cristallina di manufatti FFF prodotti con parametri termici variabili. La maggior parte dei lavori si concentra infatti su prestazioni meccaniche macroscopiche o biocompatibilità, mentre rimane limitata seppur in crescita, la letteratura dedicata alla correlazione diretta tra parametri di processo (temperatura ugello, camera calda, velocità di deposizione) e morfologia cristallina (dimensione lamellare, grado di cristallinità, orientamento).

2.1.3 – Criticità e lacune

Il processo FFF del PEEK presenta una sfida unica rispetto ad altri polimeri termoplastici: la necessità di controllare la cinetica di cristallizzazione in condizioni di raffreddamento non isotermo e di gradiente termico estremamente ripido.

La struttura cristallina ortorombica del PEEK è stabile, ma il grado di cristallinità finale χ_c dipende criticamente dalla competizione tra cold crystallization (durante il riscaldamento del layer successivo) e hot crystallization (dal fuso durante il raffreddamento).

La letteratura corrente identifica tre nodi critici ancora aperti:

(i) Eterogeneità microstrutturale: la variabilità del grado di cristallinità attraverso lo spessore del pezzo e tra diverse zone del manufatto non è ancora completamente quantificata mediante tecniche spazialmente risolute.

(ii) Anisotropia strutturale: l'orientamento indotto dal flusso nell'ugello e l'adesione interstrato generano proprietà meccaniche direzionali che richiedono caratterizzazione locale piuttosto che media globale.

(iii) Standardizzazione dei parametri: la mancanza di protocolli consolidati per la stampa di PEEK caricato (in particolare con fibre di carbonio) rende difficile la riproducibilità inter-laboratorio e la qualificazione industriale.

In questo contesto, l'applicazione di tecniche di caratterizzazione che combinino analisi strutturale globale (XRD) con mappatura chimico-fisica locale si rivela essenziale per colmare il gap tra parametri di processo e prestazioni finali.

2.2 – Obiettivi

Alla luce delle evidenze economico-industriali e delle lacune scientifiche sopra esposte, il presente lavoro si propone di:

(i) Caratterizzare la cristallinità indotta da processi FFF mediante diffrazione di raggi X su campioni di PEEK prodotti a temperature di ugello e camera variabili. Quantificare l'effetto del profilo termico sul grado di cristallinità.

(ii) Investigare il comportamento di compositi PEEK-CF prodotti mediante FFF, valutando come il rinforzo influenzi il grado di cristallinità

(iii) Applicare la micro-spettroscopia Raman per la mappatura spaziale della distribuzione della fase cristallina e amorfa, verificando l'omogeneità microstrutturale dei manufatti e esplorando le potenzialità della tecnica come strumento di controllo qualità non distruttivo per componenti stampati in 3D.

Tali obiettivi rispondono alla necessità industriale di componenti PEEK-AM e contribuiscono alla comprensione scientifica dei meccanismi di solidificazione in condizioni di estremo non-equilibrio termico tipiche della manifattura additiva.

3 Metodi sperimentali

Il presente capitolo descrive le scelte sperimentali adottate per la produzione e la caratterizzazione dei campioni oggetto di studio. La struttura segue il flusso logico dell'attività: dalla selezione del materiale e dalla definizione dei parametri di stampa, alla configurazione degli strumenti di analisi impiegati. Si intendono fornire gli elementi necessari per valutare la riproducibilità del lavoro e comprendere le motivazioni alla base delle scelte metodologiche effettuate.

Indice

3.1 Produzione campioni . . . 33
3.1.1 Materiale utilizzato 33
3.1.2 Sistema di produzione 34
3.1.3 Caratteristiche dei campioni 35
3.1.4 Parametri utilizzati 36
3.2 Configurazione e parametri XRD 39
3.3 Configurazione e parametri Raman 40

3.1 – Produzione campioni

3.1.1 – Materiale utilizzato

È stato utilizzato PEEK fornito da *Apium Additive Technologies GmbH* [6], processato mediante tecnologia di Fused Filament Fabrication (FFF) su sistema Apium P220. Il materiale è stato selezionato in due formulazioni distinte: polimero naturale e composito fibrorinforzato.

Per la produzione dei campioni in polimero puro è stato impiegato Apium PEEK 450 Natural, filamento a base di PEEK con diametro nominale di 1,75 mm. La seconda tipologia impiegata consiste in Apium PEEK CFR 4000.

[6] Apium Additive Technologies GmbH, Karlsruhe (Germania), è un'azienda specializzata nello sviluppo di sistemi di stampa 3D FFF per polimeri ad alte prestazioni e nella produzione di filamenti tecnici. Apium è stata tra le prime aziende a commercializzare filamenti di PEEK adatti alla stampa FFF, aprendo la strada all'uso industriale di questo materiale via stampa 3D.. L'azienda fornisce soluzioni per settori industriale e biomedicale.



Figura 20 Filamenti termoplastici utilizzati per la stampa FFF dei campioni oggetto di studio. A sinistra: filamento di PEEK puro; a destra: filamento di PEEK rinforzato con fibre di carbonio, PEEK-CF (colore nero).

I filamenti sono stati conservati in un essiccatore ad una temperatura di 80 °C, al fine di eliminare l'umidità assorbita e prevenire ulteriore l'assorbimento di vapore acqueo. Tale precauzione è necessaria in quanto la presenza di umidità residua nel filamento può causare fenomeni di degassamento durante l'estrusione, con conseguente formazione di porosità e degradazione delle proprietà microstrutturali e meccaniche dei campioni stampati.

3.1.2 – Sistema di produzione

Dal punto di vista strutturale, il sistema Apium P220 consiste in una stampante FFF convenzionale: estrusore Bowden, filamento su bobina, deposizione strato per strato tramite movimentazione cartesiana, camera chiusa e piatto in vetro borosilicato riscaldato. Non vi sono elementi di discontinuita tecnologica rispetto alla cinematica e alla logica di deposizione di un sistema FFF standard.



Figura 21 Immagine rappresentativa di un sistema Apium P220

L'aspetto caratteristico del sistema è l'adozione di un approccio multizona al controllo termico, distribuendo la gestione della temperatura su tre sottosistemi distinti ma coordinati:

(i) Estrusore
Riscaldamento resistivo convenzionale con temperatura massima di 540°C. La resistenza termica è indispensabile per trattare PEEK e materiali rinforzati con CF fino al 30% in volume.

(ii) Piano di stampa riscaldato
Piastra in vetro borosilicato con riscaldamento fino a 160°C. Mantiene il primo layer al di sopra della temperatura di transizione vetrosa del PEEK.

(iii) Adaptive Heating System (AHS)
Si tratta di un sistema di riscaldamento superficiale integrato nella testa di stampa, che genera un flusso di aria calda a temperatura fino a 500 °C diretto sulla superficie superiore del pezzo in costruzione. Il sistema opera in modalita' locale: l'apporto termico non e' uniforme sulla totalita' del piano, ma viene concentrato selettivamente nelle aree geometricamente rilevanti.

Questa architettura è protetta dal brevetto *DE102015111504A1*. Il claim principale copre specificamente un dispositivo FFF dotato di almeno una superficie riscaldante integrata nella testa di stampa, destinata al processamento di polimeri ad alte prestazioni della famiglia PAEK. La protezione è estesa al controllo indipendente di elementi riscaldanti multipli, fondamento tecnico dello riscaldamento locale adattivo commercialmente denominato *Adaptive Heating System*. Il brevetto Apium protegge specificamente il riscaldamento della superficie superiore del pezzo durante la costruzione, tramite unità collocata nella testa di stampa e operante in modo indipendente dal resto del sistema termico. Questa distinzione costituisce sia il nucleo dell'innovazione brevettata sia il principale differenziatore tecnico rispetto alla concorrenza.

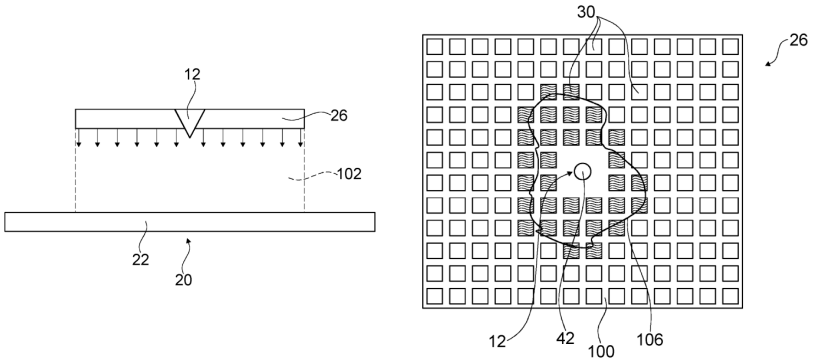


Figura 22 Schematizzazione del sistema di riscaldamento superficiale (Area Heating System, AHS) della stampante Apium, come descritto nel brevetto DE102015111504A1. A sinistra (Fig. 6A del brevetto): configurazione planare dell'unita di riscaldamento (26) rispetto al piano di stampa (22); al centro (Fig. 6B): variante con estremita angolate per ampliare la concentrazione termica (102′). A destra (Fig. 7): vista dall'alto della matrice di elementi riscaldanti (30); gli elementi attivi, evidenziati con tratteggio, sono selezionati in tempo reale in funzione della geometria dello strato in corso di stampa (106), al fine di prevenire il raffreddamento prematuro e ridurre il warping.

3.1.3 – Caratteristiche dei campioni

Il modello 3D corrisponde a un disco circolare di diametro 20 mm e spessore nominale 1.1 mm. Con un'altezza layer di 0.15 mm e un primo layer di 0.15 mm, il campione si compone di circa 7 layer sovrapposti. La stampa prevede 1 perimetro esterno, riempimento al 100% con pattern *rectilinear* orientato a 45°, nessuno strato solido superiore o inferiore dedicato, raft di 3 layer.

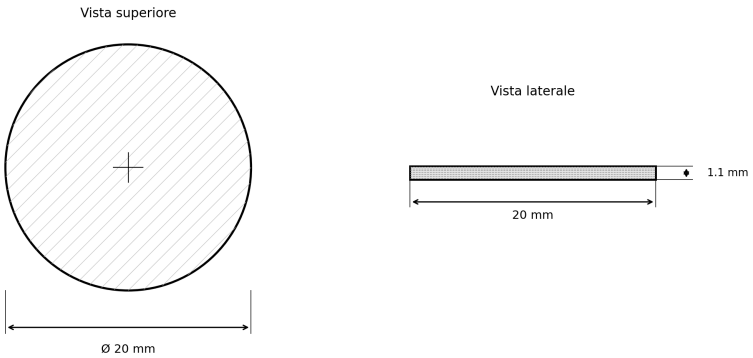


Figura 23 Rappresentazione schematica del modello 3D del campione: disco circolare di diametro 20 mm e spessore 1.1 mm. Vista superiore (sinistra) e vista laterale (destra).

La preparazione dei file di stampa e la definizione dei parametri di processo sono stati eseguiti mediante il software PrusaSlicer, dal quale sono stati generati i file in formato G-code[7] trasmessi alla macchina.

[7] Il G-code è il linguaggio di programmazione standard utilizzato per controllare macchine a controllo numerico computerizzato (CNC), inclusi torni, fresatrici, tagliatrici laser e stampanti 3D. Esiste uno standard ISO 6983, ma nella pratica ogni costruttore implementa varianti proprietarie con comandi specifici. Anche il firmware delle stampanti 3D (e.g. Marlin, RepRap, Klipper) utilizza dialetti leggermente diversi.

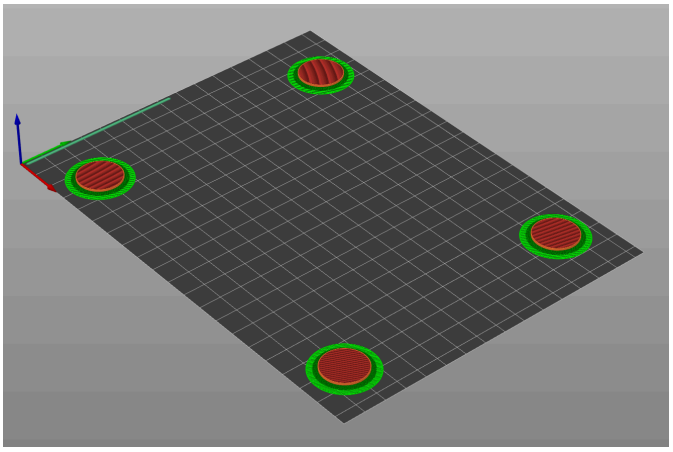


Figura 24 Disposizione dei campioni sul piatto di stampa virtuale in PrusaSlicer: i quattro dischi sono distribuiti in posizioni spazialmente distinte per tenere conto della variabilità termica locale del volume di build.

I campioni sono stati prodotti su piatti di stampa distinti e in posizioni differenti all'interno di essi, al fine di tenere conto della variabilità spaziale del processo e garantire la rappresentatività statistica dei risultati.

3.1.4 – Parametri utilizzati

È stata condotta la produzione di tre gruppi distinti, questi si differenziano per il materiale impiegato e per le condizioni termiche di processo.

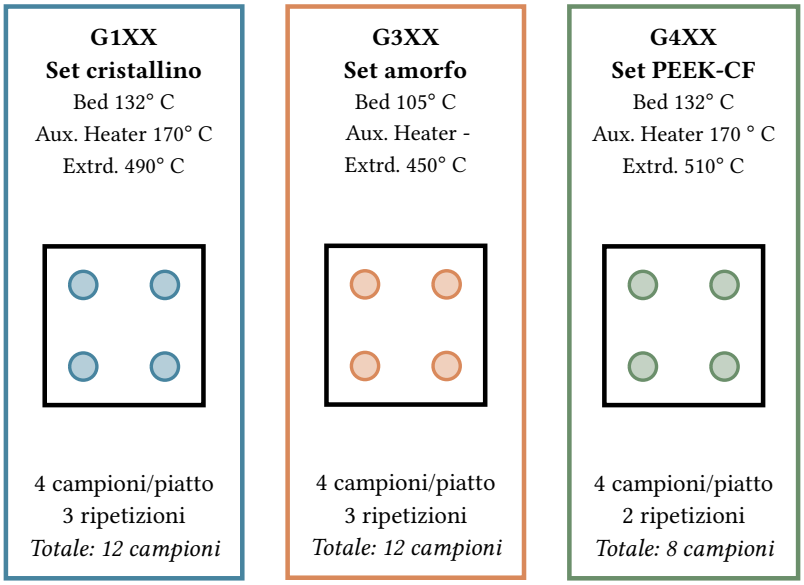


Figura 26 Schema dei tre gruppi sperimentali: G1XX (PEEK cristallino, AHS attivo), G3XX (PEEK amorfo, AHS disattivo) e G4XX (PEEK-CF, AHS disattivo). Sono indicati i parametri termici di processo e il numero di campioni prodotti. Per tutte le immagini successsive alla presente verra mantenuto lo stesso schema cromatico.

Ciascun campione è identificato da un codice alfanumerico composto dalla lettera del gruppo di appartenenza seguita da un numero progressivo che riflette la posizione occupata sul piano di stampa durante la produzione[8].

[8] La numerazione crescente consente di risalire univocamente alla posizione di stampa di ogni campione e di tenere traccia dell'ordine di deposizione all'interno di ciascun lotto.

3.1.4.1 – Gruppo G1XX - PEEK Natural alta temperatura

Il gruppo G1XX è prodotto in PEEK natural adottando condizioni termiche che favoriscono la massima cristallizzazione. La temperatura del piatto di stampa pari a 132°C mantiene il materiale depositato per un tempo prolungato all'interno della finestra di cristallizzazione del PEEK (approssimativamente tra 175 °C e 316 °C), favorendo la nucleazione omogenea e la crescita delle lamelle cristalline. La temperatura idle di 170 °C garantisce inoltre la continuità termica dell'ugello tra una deposizione e l'altra. Il raffreddamento avviene in condizioni naturali, senza forzatura attiva, lasciando che la cinetica di cristallizzazione si sviluppi secondo la velocità di raffreddamento intrinseca del processo. Il gruppo è composto da 12 campioni (4 campioni per piatto, 3 ripetizioni).

Parametro	Valore
Temperatura ugello (regime)	490 °C
Temperatura ugello (primo layer)	490 °C
Temperatura piano	132 °C
Temperatura heater ausiliario (AHS)	170 °C

Tabella 6 Parametri di processo del gruppo G1XX.

3.1.4.2 – Gruppo G3 — PEEK natural, bassa temperatura

Il gruppo G3XX lo stesso materiale di G1XX ma adotta condizioni termiche più conservative, con temperatura di ugello e piano significativamente inferiori. La riduzione della temperatura di piano a 105 °C e dell'ugello a 455 °C (480 °C al primo layer) limita il tempo di permanenza del materiale nella finestra di cristallizzazione, riducendo la mobilità delle catene polimeriche durante il raffreddamento e portando a un minore sviluppo della fase cristallina. L'heater AHS ausiliario viene mantenuto spento, questo favorisce un raffreddamento più rapido dell'ugello tra le deposizioni. Il gruppo è composto da 12 campioni (4 campioni per piatto, 3 ripetizioni).

Parametro	Valore
Temperatura ugello (regime)	455 °C[9]
Temperatura ugello (primo layer)	480 °C
Temperatura piano	105 °C
Temperatura heater ausiliario (AHS)	*spento*

Tabella 7 Parametri di processo del gruppo G3XX.

[9] Nelle condizioni di stampa utilizzate risulta impossibile scendere ulteriormente con la temperatura: si osservano gravi difficoltà nella fase di estrusione.

3.1.4.3 – Gruppo G4 — PEEK-CF

Il gruppo G4XX è prodotto in PEEK rinforzato con fibre di carbonio corte (PEEK-CF), un materiale composito. Il confronto con i gruppi G1 e G3 consente di separare il contributo della presenza di fibre di carbonio. Il gruppo è composto da 8 campioni (4 campioni per piatto, 2 ripetizioni).

Parametro	Valore
Temperatura ugello (regime)	510 °C
Temperatura ugello (primo layer)	510 °C
Temperatura piano	132 °C
Temperatura heater ausiliario (AHS)	170 °C

Tabella 8 Parametri di processo del gruppo G4XX.

3.2 – Configurazione e parametri XRD

Le misure di diffrazione a raggi X sono state condotte utilizzando un diffrattometro Bruker D2 Phaser (Bruker AXS, Karlsruhe, Germania), operante in geometria Bragg-Brentano $\theta/2\theta$. Come sorgente di radiazione è stata impiegata una lampada al rame, che emette la caratteristica radiazione Cu Kα (λ = 1.5418 Å). La configurazione ottica adottata prevede una slitta divergente da 0.6 mm sul fascio incidente, un coltello da 2 mm e una slitta ricevente da 2.5°.

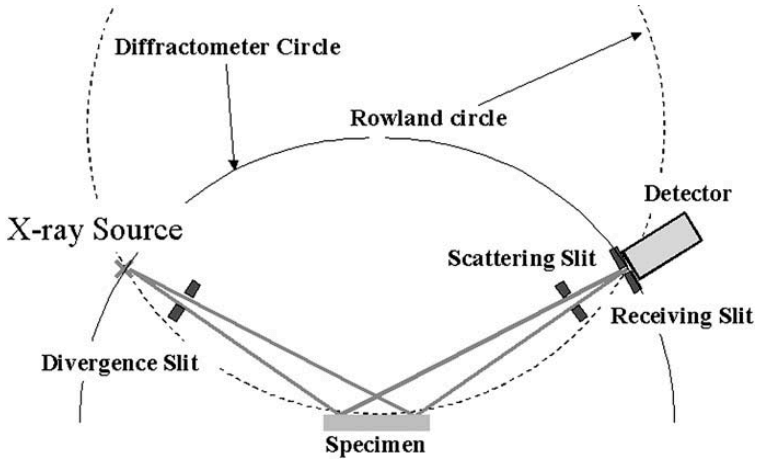


Figura 27 Schema ottica di un diffrattometro per raggi X in geometria Bragg-Brentano. Il fascio primario, generato dalla sorgente X, viene collimato dalla fenditura di divergenza e incide sul campione; il fascio diffratto viene raccolto attraverso la fenditura di scattering e la fenditura ricevente dal rivelatore.

Le acquisizioni sono state eseguite nell'intervallo angolare 2θ compreso tra 5° e 40°, con un passo di scansione di 0.01° e un tempo di acquisizione per passo di 1000 ms. Tale intervallo copre le principali riflessioni cristalline del PEEK, che compaiono tipicamente tra 18° e 29° 2θ, garantendo al contempo la registrazione del contributo amorfo di fondo necessario per la stima del grado di cristallinità.

I campioni sono stati inseriti direttamente nel portacampione dello strumento senza alcun trattamento preliminare di riduzione dimensionale o macinazione[10], al fine di preservare l'integrità dei provini stampati mediante FFF. Questa scelta, pur implicando possibili effetti di orientazione preferenziale dovuti all'anisotropia indotta dal processo di stampa, è stata ritenuta rappresentativa delle condizioni reali del materiale e coerente con gli obiettivi dell'analisi.

[10] Le dimensioni del campione sono state pensate per essere comodamente alloggiate all'interno del portacampione senza inteventi.

I dati di diffrazione acquisiti sono stati esportati direttamente dal software proprietario *Bruker DIFFRAC.EVA* nel formato grezzo, senza l'applicazione di alcuna procedura di post-processing. I diffrattogrammi grezzi, contenenti i valori di intensità in funzione dell'angolo 2θ, sono stati successivamente trasferiti in ambiente esterno per le operazioni di analisi e deconvoluzione dei picchi.

3.3 – Configurazione e parametri Raman

3.3.0.1 – Strumentazione e parametri di misura

Le misure sono state acquisite con LabRam HR Evolution Raman Spectrometer, Horiba. La sorgente di eccitazione è un laser a stato solido con lunghezza d'onda $\lambda = 532$ nm. La potenza incidente è stata limitata al 5% della potenza massima nominale per evitare fenomeni di degradazione locale del polimero: il PEEK mostra alterazioni spettrali precoci all'aumentare della potenza.

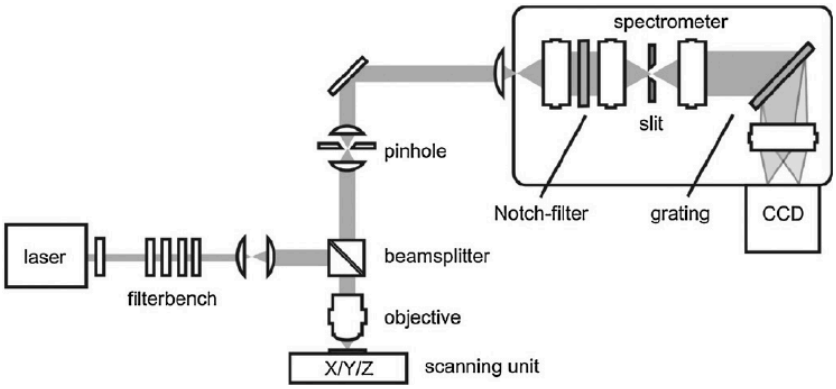


Figura 28 Rappresentazione schematica dei componenti principali e del cammino ottico in uno spettrometro micro-Raman confocale.

I campioni presentano un segnale di fluorescenza di fondo che si sovrappone allo spettro Raman, tipico del PEEK, in particolare nella regione ad alto Raman shift. Per ridurne l'entità e migliorare l'omogeneità del segnale, la superficie esposta al laser è stata preventivamente lucidata.

I parametri di acquisizione vengono riportati di seguito:

- Tempo di acquisizione: 15 secondi per accumulo
- Numero di accumuli: 5 per punto

La media degli accumuli migliora il rapporto segnale-rumore.

3.3.0.2 – Regioni spettrali acquisite

L'intervallo spettrale 600–1800 cm^{-1} è stato suddiviso in tre acquisizioni separate per ottimizzare la calibrazione della dispersione strumentale.

Intervallo	Banda principale	Assegnazione
600–1000 cm^{-1}	808 cm^{-1}	γ(C–H) fuori piano, aromatico
1000–1400 cm^{-1}	1146 cm^{-1}	δ(C–CO–C) / ν(C–O–C) simmetrico
1400–1800 cm^{-1}	1595, 1607, 1644, 1651 cm^{-1}	ν(C=C) aromatici; ν(C=O) cristallino e amorfo

Nel corso delle acquisizioni preliminari è emerso che la regione spettrale 600–1000 cm^{-1} non fornisce informazioni particolari in merito alla cristallinità del campione.

L'esclusione di questo intervallo dalla procedura di acquisizione e di fitting ha consentito di ridurre sensibilmente i tempi di misura e di elaborazione, ottimizzando le operazioni sperimentali senza perdita di informazione diagnosticamente rilevante. Le mappature sistematiche sono state pertanto condotte sulle regioni 1000–1400 cm^{-1} e 1400–1800 cm^{-1}.

3.3.0.3 – Griglia di misura

Per ciascun campione è stata acquisita una mappa su griglia regolare 11×11 punti, per un totale di 121 misure per campione per intervallo spettrale, mostrata in Figura 29. L'area coperta dalla misura è di 1 cm che equivale a circa il 30% dell'area del campione

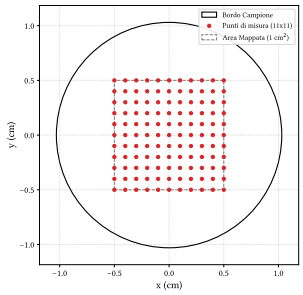


Figura 29 Mappa di misura $11x11$ punti su griglia regolare. L'area coperta indicata in rosso è di $1cm^2$.

Gli spettri acquisiti sono stati esportati direttamente dal software di acquisizione *HORIBA LabSpec 6* senza alcun post-processing. Per ciascun campione, le mappe sono state esportate separatamente per i range spettrali considerati, conservando i dati grezzi così come registrati dallo strumento.

Ogni elaborazione successiva è stata effettuata interamente dalla pipeline sviluppata, descritta nel capitolo successivo.

4 Risultati e conclusioni

Il presente capitolo raccoglie i risultati sperimentali ottenuti e ne fornisce l'interpretazione critica. I dati sono organizzati seguendo la sequenza delle attività di caratterizzazione: la verifica della qualità dei campioni prodotti, l'analisi strutturale globale mediante diffrazione a raggi X e la mappatura spaziale della microstruttura mediante spettroscopia micro-Raman.

4.1 – Manifattura additiva

La produzione dei campioni è complessivamente avvenuta senza criticità rilevanti. Il processo di stampa si è dimostrato ripetibile per i gruppi G1XX e G4XX, con adesione al piano di stampa regolare e assenza di distaccamenti, delaminazioni o interruzioni durante la deposizione. La qualità superficiale e la forma geometrica dei campioni ottenuti sono risultate coerenti tra i diversi lotti dello stesso gruppo, confermando la stabilità del processo nelle condizioni operative adottate.

Indice

4.1 Manifattura additiva 43
4.2 XRD 46
4.2.1 Valutazione preliminare 46
4.2.2 WinPLOTR fitting . 48
4.2.3 Sviluppo della pipeline Python ... 55
4.2.4 Estensione della metodologia a PEEK-CF 64
4.2.5 Conclusioni 68
4.3 Spettroscopia micro-Raman 70
4.3.1 Valutazione preliminare 70
4.3.2 Campioni analizzati 71
4.3.3 Elaborazione dati . 71
4.3.4 Primo range spettrale 74
4.3.5 Secondo Range spettrale 75
4.3.6 Proxy Cristallinità .79
4.3.7 Conclusioni 81
4.4 Conclusioni 83
4.4.1 Sviluppi futuri 84



Figura 30 Campioni di PEEK utilizzati nella caratterizzazione. Da sinistra: campione del gruppo G1XX (profilo cristallino), campione del gruppo G3XX (profilo amorfo) e campione del gruppo G4XX (PEEK rinforzato con fibre di carbonio, PEEK-CF). Il campione G1XX presenta una colorazione grigio-beige, mentre il campione G3XX mostra una tonalità più calda tendente al marrone; entrambi i campioni in PEEK puro mostrano la morfologia superficiale a layer tipica del processo FFF visibile sulla faccia superiore. Il campione G4XX si distingue nettamente per la colorazione nera conferita dalle fibre di carbonio disperse nella matrice polimerica.

L'unico gruppo che ha presentato difficoltà nella produzione è il G3XX. Il profilo termico di questo gruppo prevede temperature di ugello e piano ridotte rispetto agli altri gruppi e il riscaldatore ausiliario della camera disattivato. Queste condizioni, volte a limitare la cristallizzazione durante la deposizione e ottenere un campione prevalentemente amorfo, hanno compromesso l'adesione del materiale al piano di stampa, determinando il distaccamento di alcuni campioni nel corso della produzione. I campioni distaccatisi prematuramente sono stati scartati; quelli inclusi nell'analisi sono stati selezionati tra i lotti in cui la stampa è giunta a completamento senza interruzioni.

Una prima indicazione qualitativa dello stato dei campioni è desumibile già dall'osservazione visiva. I campioni del gruppo G1XX presentano una colorazione grigio-opaca, mentre quelli del gruppo G3XX mostrano una tonalità più calda tendente al marrone. Questa differenza cromatica ha un fondamento fisico: nel PEEK semicristallino, la presenza di cristalliti agisce come centri di diffusione della luce, conferendo al materiale un aspetto più opaco e una tonalità tendente al grigio. Nel PEEK prevalentemente amorfo, in assenza di una struttura cristallina apprezzabile, la diffusione è ridotta e il materiale assume un aspetto superficiale *vetroso*, con tonalità più calde. La differenza cromatica osservata tra i due gruppi è pertanto coerente con i diversi profili termici di stampa adottati e costituisce una conferma qualitativa preliminare del diverso grado di cristallinità atteso[XVII].

[XVII] Lin, Y. et al. (2020) *Polymer Engineering & Science «Transparent Semi-Crystalline Polymeric Materials and Their Nanocomposites: A Review»* ,

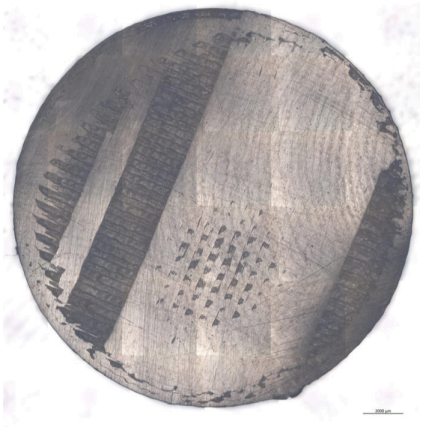


Figura 31 Immagine ottica di un campione PEEK stampato mediante FFF. La superficie levigata per lucidatura. Le differenze di riflettività tra le aree sono riconducibili alla diversa orientazione superficiale dei *layer* rispetto alla luce incidente durante l'acquisizione.

Le immagini ottiche confermano le caratteristiche attese dei campioni prodotti. L'immagine ottica della superficie levigata per lucidatura mostra le differenze di riflettività tra aree adiacenti, riconducibili alla diversa orientazione superficiale dei layer rispetto alla luce incidente durante l'acquisizione. Questa variabilità di riflettività è una manifestazione diretta della struttura a layer del processo FFF e non è indicativa di difetti nel campione.

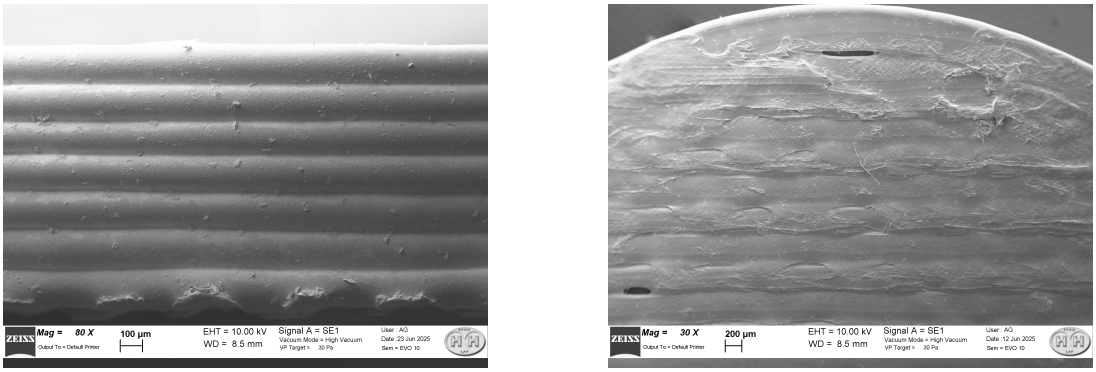


Figura 32 Immagini SEM di un campione di PEEK. A sinistra immagine della superficie superiore. L'immagine evidenzia la morfologia caratteristica della deposizione per strati (a sinistra). A destra immagine della superficie laterale. L'immagine mostra la struttura stratificata dei layer di deposizione. Sono osservabili piccole deformazioni riconducibili alla sovrapposizione degli strati e al parziale scorrimento del materiale allo stato semifuso durante la stampa.

Le immagini SEM acquisite sulla superficie superiore e sulla sezione laterale evidenziano con maggiore dettaglio la microstruttura del materiale depositato. La superficie superiore mostra la morfologia caratteristica della deposizione per strati, con i tratti di materiale estruso affiancati e parzialmente fusi tra loro. La sezione laterale rivela la struttura stratificata dei layer sovrapposti, con interfacce tra gli strati chiaramente visibili.

4.2 – XRD

La trattazione dell'analisi XRD è strutturata seguendo il percorso metodologico progressivo adottato nel corso dello studio. Una fase preliminare illustra le caratteristiche generali dei pattern di diffrazione ottenuti e motiva la scelta dell'approccio di peak fitting rispetto al raffinamento Rietveld. Viene quindi descritta la prima implementazione del fitting mediante il software WinPLOTR, con i relativi limiti operativi che hanno reso necessario un approccio più avanzato. La sezione centrale è dedicata alla pipeline automatizzata sviluppata in Python, che comprende il modello matematico adottato, la strategia di scan parametrico per la selezione oggettiva dei vincoli sul contributo amorfo, il calcolo della cristallinità e la propagazione dell'incertezza mediante metodo Monte Carlo. L'ultima sezione descrive l'estensione della metodologia ai campioni PEEK-CF, con le modifiche apportate al modello per gestire il contributo diffrattivo delle fibre di carbonio.

4.2.1 – Valutazione preliminare

La natura intrinsecamente bifasica dei polimeri semicristallini, come atteso, rende l'interpretazione dei pattern XRD non immediata.

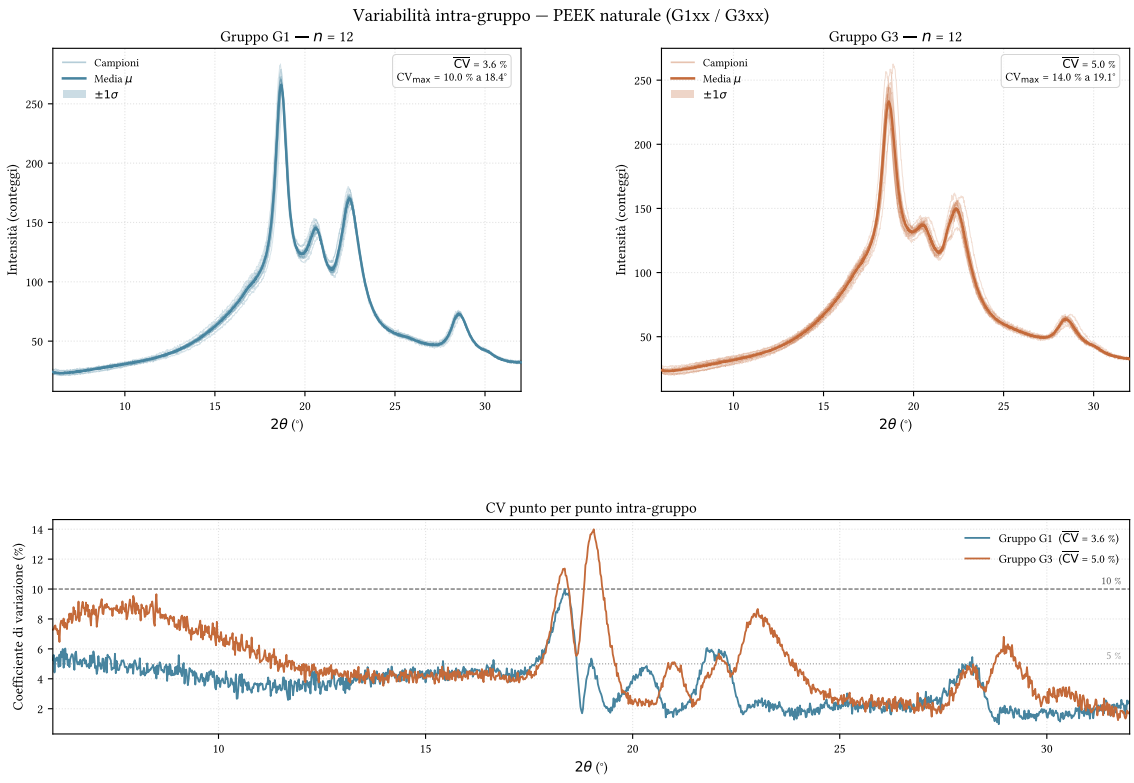


Figura 33 Diffrattogrammi XRD sovrapposti con e senza offset verticale di tutti i campioni analizzati, appartenenti ai gruppi G1XX e 3XX. Il grafico permette una visione d'insieme della variabilità intragruppo e intergruppo in termini di intensità dei picchi cristallini e profilo del fondo amorfo. I riflessi caratteristici del PEEK semicristallino, sono riconoscibili in tutti i campioni, con variazioni nell'intensità relativa che riflettono differenze indotte dalle diverse condizioni di processo adottate durante la fabbricazione FFF

Il diffrattogramma risulta dalla sovrapposizione di riflessi di Bragg affilati, associati alla fase cristallina, e di un *halo* amorfo allargato, tipicamente centrato nella regione $2\theta \approxeq 19°$. La separazione di questi contributi è resa ulteriormente complessa dalla marcata orientazione preferenziale che i campioni FFF mostrano, conseguenza dell'orientamento delle catene polimeriche durante il processo di estrusione.

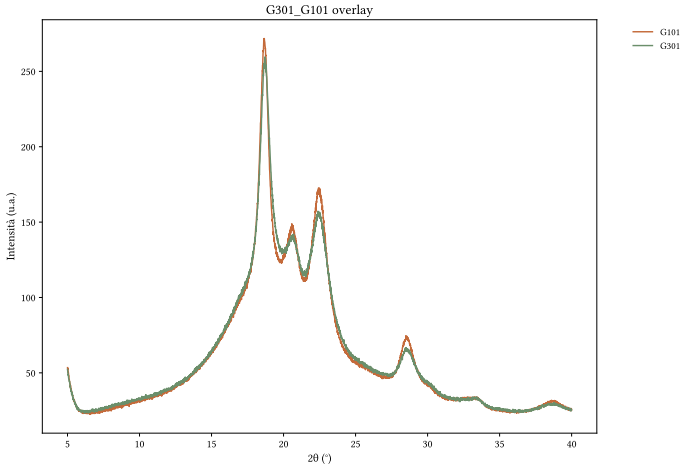


Figura 34 Diffrattogrammi XRD sovrapposti dei campioni G101 e G301. Il confronto evidenzia i picchi di diffrazione caratteristici del materiale semicristallino. L'andamento del fondo amorfo e l'intensità relativa dei picchi cristallini consentono una valutazione qualitativa comparativa tra i due campioni.

In una fase preliminare, è stato tentato un approccio di raffinamento strutturale secondo il metodo di Rietveld. Tale metodo, sebbene potenzialmente in grado di fornire informazioni cristallografiche dettagliate (e.g. parametri di cella, dimensioni cristalline, fattori di temperatura), si è rivelata inadeguata per il sistema in esame. La forte orientazione preferenziale dei campioni FFF, evidenziata dalle intensità relative dei riflessi significativamente diverse da quelle attese per un campione policristallino isotropo[11], introduce un numero elevato di parametri di texture difficilmente vincolabili senza misure supplementari. In assenza di tali informazioni, il raffinamento Rietveld risulta malcondizionato, con possibilità di convergenza a soluzioni fisicamente non realistiche[12].

Di conseguenza, l'analisi è stata indirizzata verso un approccio di *peak fitting*[XVIII], che non mira alla ricostruzione completa della struttura cristallografica, bensì alla descrizione analitica del profilo di diffrazione come sovrapposizione di funzioni parametriche. Tale approccio, sebbene meno informativo dal punto di vista strutturale, offre il vantaggio di una maggiore flessibilità. Il calcolo della cristallinità è stato condotto utilizzando il metodo *DOC Degree of Cristallinity*.

[11] L'effetto é particolarmente evidente per il riflesso (110), verosimilmente orientazione preferenziale piú accentuata renderebbe l'effetto ulteriormente visibile.

[12] I dati *.cif* disponibili in bibliografia non sono recenti e sono in alcune parti non coerenti e di difficile ricostruzione.

[XVIII] Madsen, I. C. et al. (2011) *Zeitschrift für Kristallographie «Description and Survey of Methodologies for the Determination of Amorphous Content via X-ray Powder Diffraction»* ,

Il percorso logico seguito si è articolato in tre fasi successive, ciascuna rappresentante un miglioramento rispetto alla precedente in termini di automazione, ripetibilità ed oggettività:

(i) Fase 1 — WinPLOTR fitting
Utilizzo di software specialistico di diffrazione per l'analisi manuale dei profili, con identificazione delle criticità legate alla manualità e alla scarsa riproducibilità.

(ii) Fase 2 — Sviluppo della *pipeline* Python
Sviluppo di una *pipeline* computazionale per l'analisi dei campioni di PEEK (gruppi G1XX e G3XX), con implementazione di strategie scan-parametrico e stima Monte Carlo dell'incertezza.

(iii) Fase 3 — Estensione a PEEK-CF
Estensione della metodologia ai campioni rinforzati con fibre di carbonio (gruppo G4XX). Adattamento del modello per gestire il contributo della carica.

Le sezioni seguenti descrivono dettagliatamente ciascuna di queste fasi, illustrando i modelli matematici adottati, le procedure implementate e le criticità affrontate.

4.2.2 – WinPLOTR fitting

WinPLOTR[13] implementa il modulo XRFIT per l'adattamento dei profili di diffrazione mediante funzioni analitiche.

[13] WinPLOTR è un software grafico sviluppato per la visualizzazione e l'analisi di dati di diffrazione di polveri (XRD e neutroni), strettamente integrato nella FullProf Suite. Sviluppato da Juan Rodríguez-Carvajal, ricercatore presso l'Institut Laue-Langevin (ILL) di Grenoble.

4.2.2.1 – Modello matematico

Il software utilizza una funzione pseudo-Voigt, formulata secondo l'approccio Thompson-Cox-Hastings (TCH), che rappresenta un compromesso computazionalmente efficiente tra la descrizione fisica rigorosa della forma del picco e la flessibilità necessaria per l'analisi di dati sperimentali complessi. La funzione pseudo-Voigt è definita come combinazione lineare di componenti gaussiana e lorentziana:

$$y(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1-\eta)G(2\theta) \tag{4.1}$$

dove η rappresenta il parametro di mixing, cioè la frazione lorentziana del profilo, mentre $L(2\theta)$ e $G(2\theta)$ denotano rispettivamente le funzioni lorentziana e gaussiana normalizzate. La formulazione TCH si distingue per l'espressione della larghezza a metà altezza (FWHM), Full Width at Half Maximum) e del parametro di mixing in funzione delle componenti gaussiana (H_G) e lorentziana (H_L) indipendenti.

L'equazione fondamentale che lega la larghezza globale del picco alle sue componenti è espressa da:

$$\begin{aligned} H^5 = H_G^5 + 2.69269 H_G^4 H_L + 2.42843 H_G^3 H_L^2 \\ +4.47163 H_G^2 H_L^3 + 0.07842 H_G H_L^4 + H_L^5 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Questa relazione polinomiale di quinto grado permette di ricavare la larghezza effettiva del profilo pseudo-Voigt a partire dalle larghezze gaussiana e lorentziana.
Il parametro di mixing η è calcolato secondo la seguente espressione:

$$\eta = 1.36603\left(\frac{H_L}{H}\right) - 0.47719\left(\frac{H_L}{H}\right)^2 + 0.11116\left(\frac{H_L}{H}\right)^3 \quad (4.3)$$

Questa formulazione garantisce che η vari in modo continuo tra 0 (i.e. profilo puramente gaussiano) e 1 (i.e. profilo puramente lorentziano) al variare del rapporto $\frac{H_L}{H}$, consentendo una descrizione flessibile della forma del picco che si adatta alle diverse condizioni sperimentali e ai vari stati strutturali del materiale.

Per ciascun picco di diffrazione identificato nel profilo, il modello include parametri liberi relativi alla posizione $2\theta_0$, all'intensità integrata I_0 e ai parametri di larghezza H_G e H_L. Lo shift angolare di ciascun picco rispetto alla posizione teorica è trattato come parametro libero locale.

4.2.2.2 – Background e criterio di convergenza

Il contributo del background è modellato mediante una funzione lineare.

$$y_{\text{bg}} = a_0 + a_1(2\theta) \quad (4.4)$$

dove a_0 e a_1 rappresentano rispettivamente l'offset e la pendenza del fondo lineare. Questa scelta, sebbene semplificata, si è rivelata adeguata per i campioni PEEK analizzati, caratterizzati da un fondo relativamente lineare nella regione di interesse (2θ compreso tra 15° e 35°).

La qualità del fitting è valutata tramite il calcolo del chi-quadro ridotto (χ^2_{red}), definito come:

$$\chi^2_{\text{red}} = \frac{\Sigma_i w_i \left(y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}\right)^2}{N - P} \quad (4.5)$$

dove y_i^{obs} e y_i^{calc} rappresentano rispettivamente i valori osservati e calcolati dell'intensità diffratta al punto i-esimo, N è il numero totale di punti dati inclusi nel range di fitting, e P indica il numero di parametri liberi del modello. I pesi statistici w_i sono assegnati secondo la convenzione:

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2\left(y_i^{\text{obs}}\right)} \quad (4.6)$$

con $\sigma\left(y_i^{\text{obs}}\right)$ che rappresenta l'incertezza associata alla misura sperimentale, tipicamente approssimata alla radice quadrata dell'intensità conteggiata ($\sigma \approx \sqrt{I}$) nel caso di rivelazione a conteggio di fotoni.

Il processo di minimizzazione del χ^2_{red} è condotto mediante algoritmi di ottimizzazione non lineare basati sul metodo di Levenberg-Marquardt. La convergenza viene raggiunta quando il cambiamento relativo del χ^2_{red} tra iterazioni successive scende al di sotto di una soglia predefinita o quando i parametri del modello raggiungono stabilità numerica.

4.2.2.3 – Applicazione ai campioni PEEK naturali

L'approccio WinPLOTR è stato applicato sistematicamente ai campioni di PEEK naturali, suddivisi in due gruppi principali[14]:

(i) il gruppo G1XX, comprendente campioni prodotti con profilo di stampa cristallino.

(ii) il gruppo G3XX, costituito da campioni prodotti con profilo di stampa amorfo.

[14] Temperature e parametri principali di produzione sono dettagliati sezione Sezione 3.1

Tale divisione riflette la necessità di adottare strategie di fitting differenziate in funzione dello stato strutturale del materiale.

Per i campioni del gruppo G1XX, caratterizzati da pattern di diffrazione ben definiti con picchi cristallini distinti e intensi, il modello pseudo-Voigt ha permesso una descrizione accurata dei profili di Bragg associati alle riflessioni caratteristiche del PEEK cristallino. In particolare, i picchi principali centrati circa a 18.8°, 20.8°, 22.6° e 28.8° sono stati modellati, consentendo l'estrazione di parametri strutturali quali posizioni, larghezze e intensità integrate.

Vengono aggiunti anche delle funzioni parametriche aggiuntive per tenere conto di alcune spalle presenti e per agevolare l'arrivo a convergenza. L'intensità delle spalle inserite è trascurabile e non si riflette in maniera significativa nei passaggi successivi al fitting.

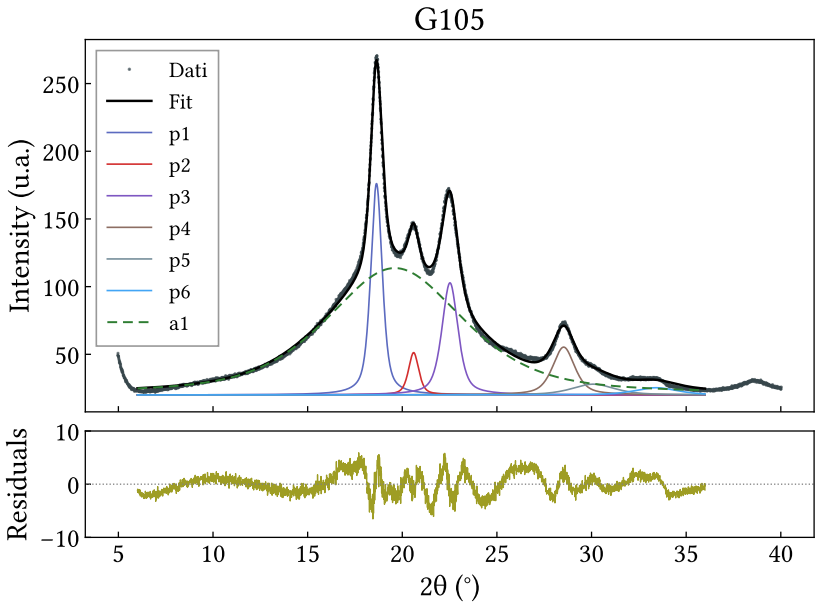


Figura 35 Risultato del fitting sul campione G105 mediante deconvoluzione eseguita con il software WinPLOTR. Il pannello superiore mostra la sovrapposizione tra il profilo sperimentale e il profilo calcolato, con le sette componenti individuali rappresentate in tratteggio. Il pannello inferiore riporta l'andamento dei residui la cui distribuzione pressoché casuale intorno allo zero.

Per i campioni del gruppo G3XX, lo spettro di diffrazione presenta caratteristiche leggermente diverse: i picchi cristallini sono attenuati , con un profilo dominato da un ampio halo amorfo centrato intorno a 19°-20°.

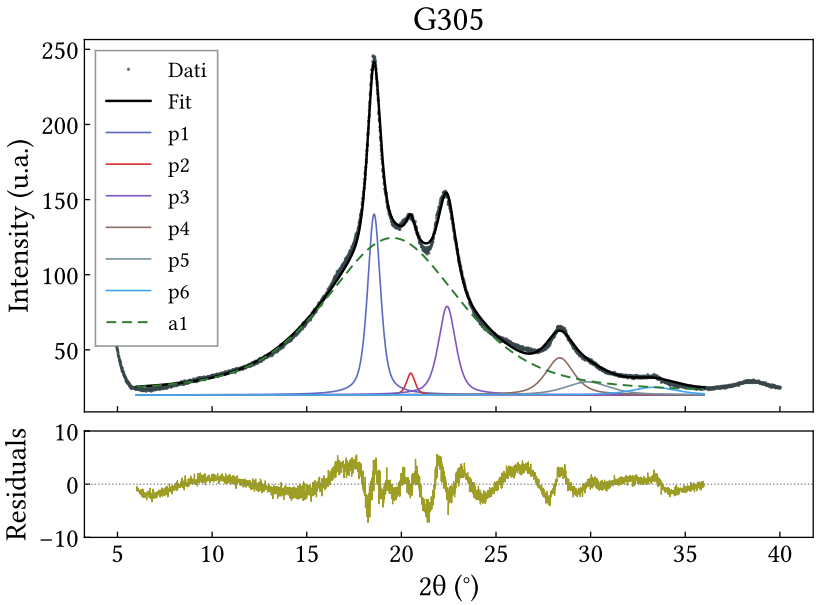


Figura 36 Risultato del fitting del diffractogramma XRD del campione G305 mediante deconvoluzione eseguita con il software WinPLOTR. Il pannello superiore mostra la sovrapposizione tra il profilo sperimentale e il profilo calcolato, con le sette componenti individuali rappresentate in tratteggio. Il pannello inferiore riporta l'andamento dei residui la cui distribuzione pressoché casuale intorno allo zero. La distribuzione relativa delle intensità tra i picchi cristallini e il contributo della fase amorfa risulta differente rispetto al campione G105.

La procedura operativa seguita prevede l'importazione dei file di dati grezzi, la selezione interattiva dei range di fitting per ciascun picco, la definizione dei parametri iniziali mediante stima visuale, e l'esecuzione iterativa del processo di fitting con eventuale rifinimento manuale dei vincoli sui parametri. Per ciascun campione, il risultato finale consiste in una tabella di parametri di picco, i valori di χ^2_{red} associati, e la rappresentazione grafica sovrapposta dei dati sperimentali, del modello calcolato e dei residui.

La frazione cristallina X_c viene calcolata secondo la formula di seguito, come stabilito dal metodo *DOC*.

$$X_c = \frac{\sum_{i=1}^{6} A_i}{A_{\text{am}} + \sum_{i=1}^{6} A_i} \tag{4.7}$$

dove le aree A_i sono le aree dei picchi cristallini e A_{am} è l'area del contributo amorfo.

Questa formulazione assume che l'assorbimento e i fattori di Lorentz-polarizzazione siano equivalenti per le fasi cristallina e amorfa, approssimazione ragionevole per materiali polimerici omogenei[XIX]

[XIX] Madsen, I. C. et al. (2011) *Zeitschrift für Kristallographie «Description and Survey of Methodologies for the Determination of Amorphous Content via X-ray Powder Diffraction»* ,

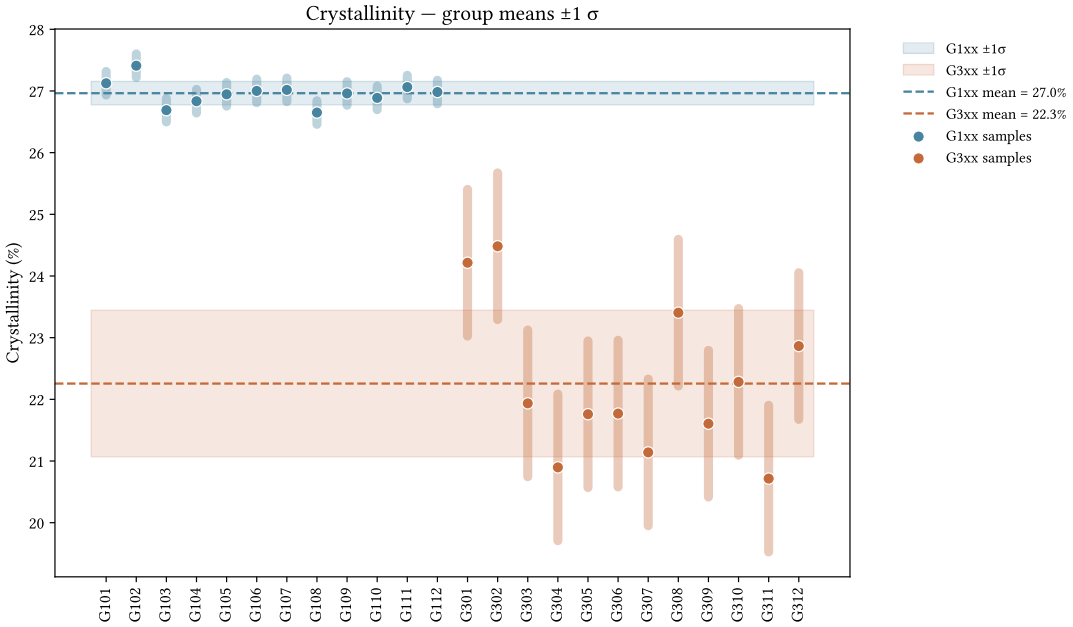


Figura 37 Grado di cristallinità determinato mediante analisi XRD per tutti i campioni analizzati. I campioni del gruppo G1XX (punti blu) mostrano una media di 0.270, con una variabilità intragruppo contenuta e una distribuzione dei valori individuali sostanzialmente coerente lungo l'intera serie. I campioni del gruppo G3xx (punti arancio) presentano una media di 0.223, significativamente inferiore rispetto al gruppo G1XX, con una dispersione intragruppo più pronunciata, evidenziata dalla maggiore variabilità dei valori individuali tra i diversi campioni. La differenza sistematica tra i due gruppi suggerisce che le diverse condizioni di processo adottate durante la fabbricazione per deposizione di filamento fuso abbiano prodotto un effetto statisticamente rilevante sul grado di cristallinità del PEEK.

Al fine di verificare la coerenza dei risultati ottenuti e di identificare eventuali correlazioni tra i parametri dei singoli picchi deconvoluti e il grado di cristallinità, sono stati costruiti diagrammi di correlazione tra grado cristallinità e i tre parametri principali estratti dall'analisi: la larghezza a metà altezza (FWHM), l'area e la posizione di ciascuno dei picchi.

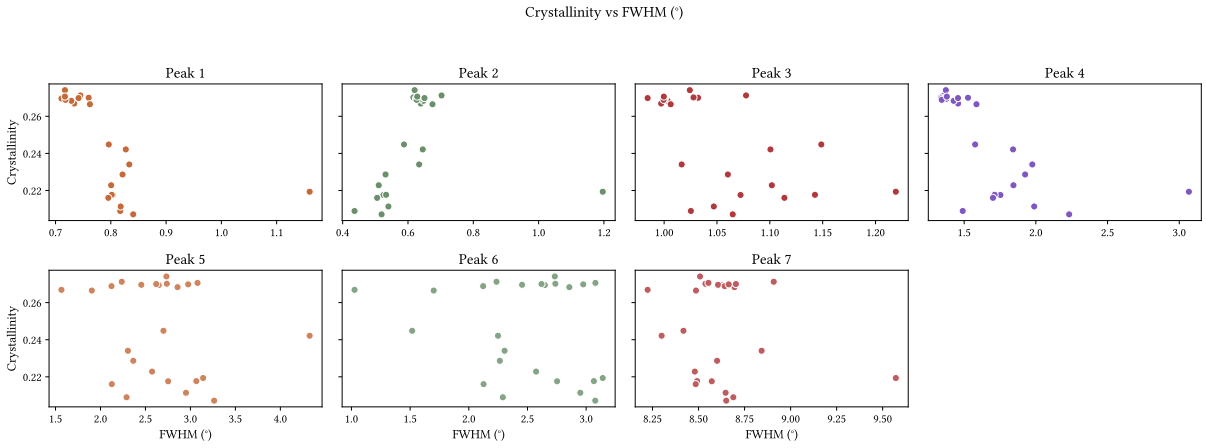


Figura 38 Diagrammi di correlazione tra grado di cristallinità e la larghezza a metà altezza (FWHM). Ogni pannello corrisponde a uno dei picchi individuati nel fitting del profilo XRD. I valori di FWHM sono espressi in gradi 2θ.

L'analisi delle correlazioni con la FWHM mostra che i picchi cristallini principali, in particolare quelli localizzati nella regione 18°–23° 2θ, presentano un andamento coerente con l'atteso comportamento fisico:

campioni a maggiore cristallinità tendono a produrre picchi più stretti, a conferma che l'allargamento del profilo è in parte associato alla riduzione della dimensione dei cristalliti o all'incremento del disordine microstrutturale nelle fasi a minore cristallinità.

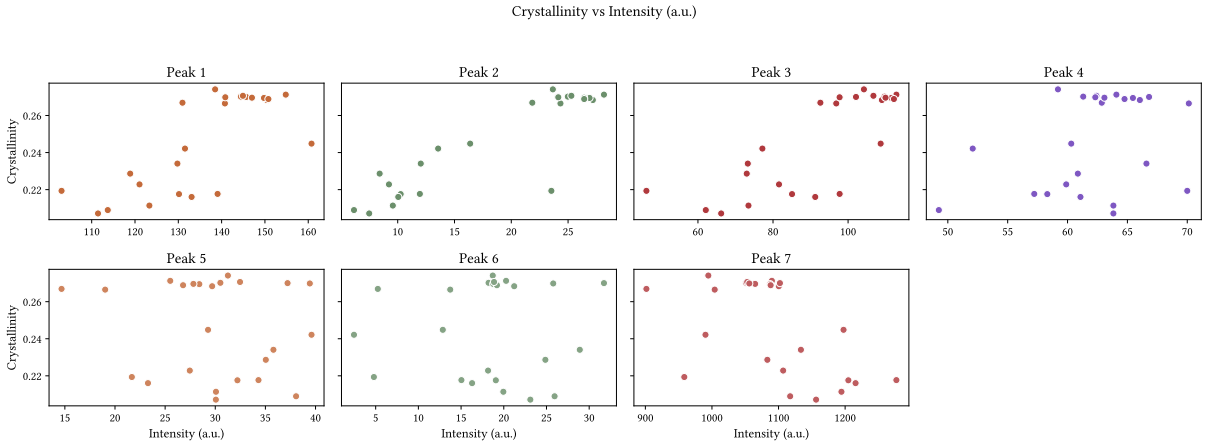


Figura 39 Diagrammi di correlazione tra il grado di cristallinità e l'intensità integrata (in unità arbitrarie). Ogni pannello corrisponde a uno dei picchi individuati nel fitting del profilo XRD.

La correlazione con l'intensità integrata evidenzia una tendenza positiva per i picchi cristallini dominanti, in accordo con il fatto che una maggiore cristallinità si traduce in un contributo relativo più elevato della fase ordinata rispetto al fondo amorfo.

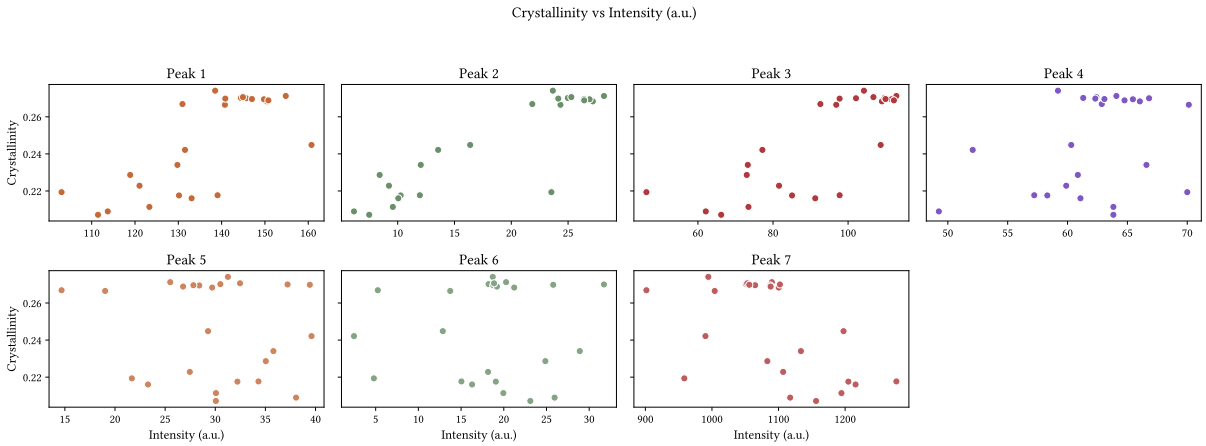


Figura 40 Diagrammi di correlazione tra il grado di cristallinità e la posizione angolare (2θ). Le posizioni angolari di riferimento corrispondono ai principali riflessi cristallini del PEEK semicristallino.

Le correlazioni con la posizione angolare risultano generalmente più disperse, suggerendo che le variazioni nelle condizioni di processo non inducono spostamenti sistematici apprezzabili dei piani cristallografici.

4.2.2.4 – Limiti dell'approccio WinPLOTR

Nonostante l'affidabilità consolidata del software WinPLOTR nell'ambito dell'analisi cristallografica tradizionale, l'applicazione sistematica a verifiche sperimentali estese ha evidenziato limiti metodo-

logici e operativi significativi che hanno reso necessario l'evoluzione verso un approccio computazionale più avanzato.

Il primo limite fondamentale risiede nella natura intrinsecamente manuale della procedura di fitting. L'interfaccia grafica di WinPLOTR, pur offrendo un controllo diretto e intuitivo sul processo di modellazione, richiede intervento continuo per la selezione dei range di fitting, la stima dei parametri iniziali, la verifica della convergenza e l'eventuale ripetizione dei calcoli in caso di instabilità numerica. Questa caratteristica rende l'analisi di un singolo diffrattogramma un'operazione che può richiedere diverse decine di minuti, tempo che si moltiplica in modo proibitivo quando si affronta l'elaborazione di decine di campioni tipici di una campagna sperimentale completa.

Un secondo aspetto critico riguarda la difficoltà nell'applicazione coerente di vincoli fisici e relazioni di correlazione tra parametri su campioni multipli. In WinPLOTR, i vincoli sono definiti a livello di singolo picco o singolo pattern, senza meccanismi nativi per imporre consistenza sistematica tra campioni correlati sperimentalmente. Ad esempio, campioni provenienti dalla stessa serie di trattamento termico dovrebbero presentare parametri di larghezza di picco correlati secondo relazioni fisiche predicibili, ma l'implementazione di tali vincoli cross-sample richiede interventi manuali ripetuti e soggetti a errore.

La dipendenza dalle scelte dell'operatore rappresenta un ulteriore fattore di criticità. Diversi analisti, o lo stesso analista in momenti diversi, possono produrre risultati quantitativamente differenti per lo stesso campione, a causa di decisioni soggettive su quali picchi includere, come definire i limiti del range di fitting, o come trattare eventuali sovrapposizioni complesse. Questa variabilità inter-operator e intra-operator compromette la riproducibilità dei risultati, un requisito fondamentale per qualsiasi indagine scientifica rigorosa.

Questi limiti hanno motivato lo sviluppo di una soluzione alternativa basata su Python. L'adozione di un framework computazionale programmabile ha permesso di implementare procedure di fitting automatizzate, applicare vincoli fisici coerenti su intere serie di campioni, garantire riproducibilità completa attraverso il versionamento del codice, e implementare stime robuste delle incertezze mediante tecniche di resampling.

4.2.3 – Sviluppo della pipeline Python

La seconda fase è dedicata allo sviluppo e alla validazione di una pipeline per l'analisi dei diffrattogrammi XRD relativi ai campioni di PEEK, appartenenti ai gruppi sperimentali G1XX e G3XX[15].

L'obiettivo primario di questa fase consiste nell'implementazione di una metodologia di fitting dei profili di diffrazione che garantisca ripetibilità ed oggettività nella selezione dei parametri.

[15] Il codice di Python si articola in circa 3600 ed é organizzato con una struttura in classi.

4.2.3.1 – Modello matematico e architettura computazionale

L'analisi dei profili di diffrazione è stata condotta mediante l'utilizzo della libreria *lmfit*[16] in Python. Questa implementa algoritmi di ottimizzazione ai minimi quadrati con supporto per vincoli sui parametri.

[16] La libreria lmfit in Python estende scipy.optimize fornendo strumenti avanzati per il fitting di dati, supportando vincoli sui parametri, modelli multipli e reportistica automatica dei risultati. Utile in analisi di curve, spettroscopia e ottimizzazione non lineare.

Il modello fisico adottato per la deconvoluzione dei profili XRD del PEEK naturale prevede la sovrapposizione di tre componenti distinte: un fondo lineare, un contributo amorf, e cinque contributi cristallini corrispondenti ai principali riflessi di diffrazione.

La funzione Pseudo-Voigt viene definita come combinazione lineare di una funzione gaussiana e di una lorentziana:

$$P(x; A, \mu, \sigma, \alpha) = \alpha \cdot G(x; A, \mu, \sigma) + (1 - \alpha) \cdot L(x; A, \mu, \sigma) \tag{4.8}$$

dove A rappresenta l'area integrata del picco, μ la posizione del centroide, σ il parametro di larghezza, e $\alpha \in [0, 1]$ il fattore di mescolamento che determina la natura predominante del profilo.
Per i picchi cristallini, il parametro α è stato vincolato a valori inferiori a 0.5 , mentre per il contributo amorfo è stato lasciato libero di variare nell'intervallo $[0.7, 1]$ (predominantemente gaussiano).

Il modello complessivo per un diffrattogramma risulta quindi espresso come:

$$I(2\theta) = y_0 + m \cdot (2\theta) + A_{\text{am}} \cdot P_{\text{am}} + \sum_{i=1}^{5} A_i \cdot P_i \tag{4.9}$$

dove $y_0 + m \cdot (2\theta)$ rappresenta il fondo lineare, A_{am} e P_{am} sono rispettivamente area e profilo del contributo amorfo, mentre la sommatoria estesa ai cinque riflessi caratteristici.

L'intervallo angolare di analisi è stato ristretto alla regione $[6°, 32°]$ in 2θ, corrispondente alla zona di maggiore interesse strutturale per il PEEK, dove sono presenti sia il massimo principale del contributo amorfo che i picchi cristallini di intensità significativa.

Il livello di fondo (y_0) è stato stimato inizialmente come il valor minimo del segnale sperimentale nell'intervallo $[6°, 7°]$, regione caratterizzata dall'assenza di segnali significativi.

4.2.3.2 – Scan-parametrico del contributo amorfo

Una criticità fondamentale nell'analisi dei profili XRD di polimeri semicristallini risiede nella corretta identificazione e quantificazione del contributo amorfo, che si sovrappone in parte ai picchi cristallini. La stima non corretta di questo contributo può portare a sistematiche significative nella determinazione della frazione cristallina, con errori notevoli.[17]

[17] Nei primi calcoli con la libreria *lmfit*, senza vincoli imposti, il valore di cristallinità si attestava a valori anche superiori a 50%

Per affrontare questa problematica, è stata implementata una strategia di scan parametrico sistematico, che esplora in modo esaustivo lo spazio dei vincoli sui parametri del contributo amorfo, valutando la

robustezza della soluzione di best-fit rispetto a diverse configurazioni di vincoli.

Si definiscono griglie di valori per i due parametri critici del contributo amorfo: l'area integrata A_{am} e la larghezza del picco σ_{am}. Per ciascuna combinazione di vincoli, viene eseguito un fitting indipendente del profilo sperimentale[18], e la qualità del fit è quantificata mediante il calcolo del reduced-χ^2:

$$\chi^2_{\text{red}} = \frac{1}{N-p} \sum_{j=1}^{N} \frac{\left(I_j^{\text{exp}} - I_j^{\text{calc}}\right)^2}{\sigma_j^2} \tag{4.10}$$

dove N è il numero di punti sperimentali, p è il numero di parametri liberi del modello, I_j^{exp} e I_j^{calc} sono rispettivamente le intensità sperimentali e calcolate, e σ_j rappresenta l'incertezza associata alla misura (stimata come la deviazione standard del rumore nella regione di fondo).

[18] Considerando i 24 campioni a disposizione si è nell'ordine di più di 1500 processi di fitting. L'implementazione della libreria *future* è stata essenziale per garantire un tempo di calcolo accettabile.

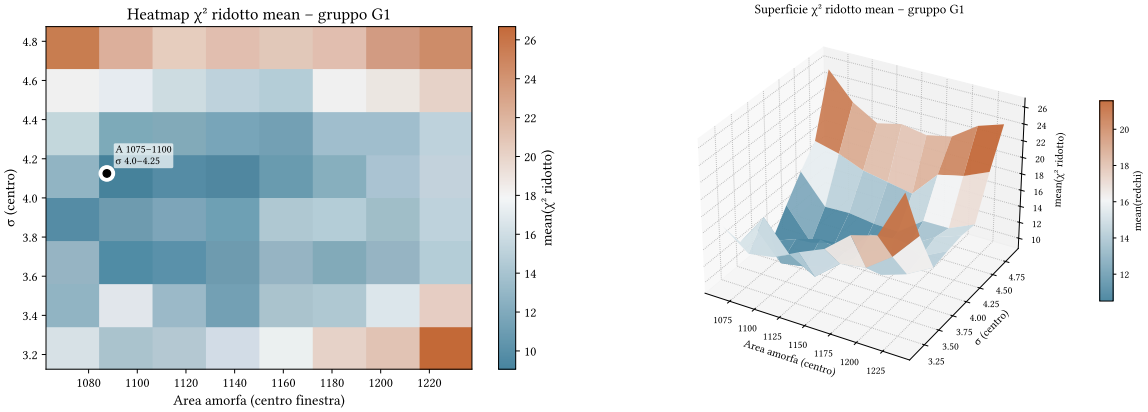


Figura 41 Rappresentazione del valore medio del parametro χ^2_{red} in funzione dell'area amorfa (centro finestra, asse x) e della FWHM (asse y), per il gruppo G1XX. Il pannello sinistro mostra la mappa di calore (heatmap): i toni caldi (arancio/marrone) indicano valori elevati di mean(redchi), mentre i toni freddi (azzurro/blu) corrispondono a valori ridotti. Si evidenzia una regione di minimo localizzata attorno ad Area amorfa compresa tra 1050 e 1075 e sigma nell'intervallo 3.5–3.75, suggerendo la combinazione di parametri che meglio descrive il modello. Il pannello destro riporta la medesima informazione in forma di superficie tridimensionale. La superficie presenta una valle di basso redchi nella zona centrale-sinistra del dominio esplorato, con un deciso incremento verso valori elevati di Area amorfa e ai bordi dell'intervallo di sigma considerato.

La griglia di scan è stata definita con i seguenti intervalli:

- Area amorfa: da 1050 a 1250 con passo 25[19]
- Sigma amorfo: da 3.0° a 5.0° con passo 0.25°

[19] L'area viene indicata con unità arbitrarie proporzionali ai conteggi del rivelatore

Il vantaggio fondamentale di questa strategia scan-parametrico rispetto all'approccio tradizionale di fitting manuale risiede nella sua oggettività e riproducibilità. Nel fitting manuale, l'operatore sceglie spesso i vincoli iniziali basandosi su intuizione ed esperienza, introducendo un bias sistematico che può variare significativamente tra diversi analisti o anche per lo stesso analista in momenti diversi. Inoltre, il fitting manuale tipicamente esplora una singola configurazione di

vincoli, senza fornire informazioni sulla sensibilità dei risultati rispetto a questa scelta arbitraria.

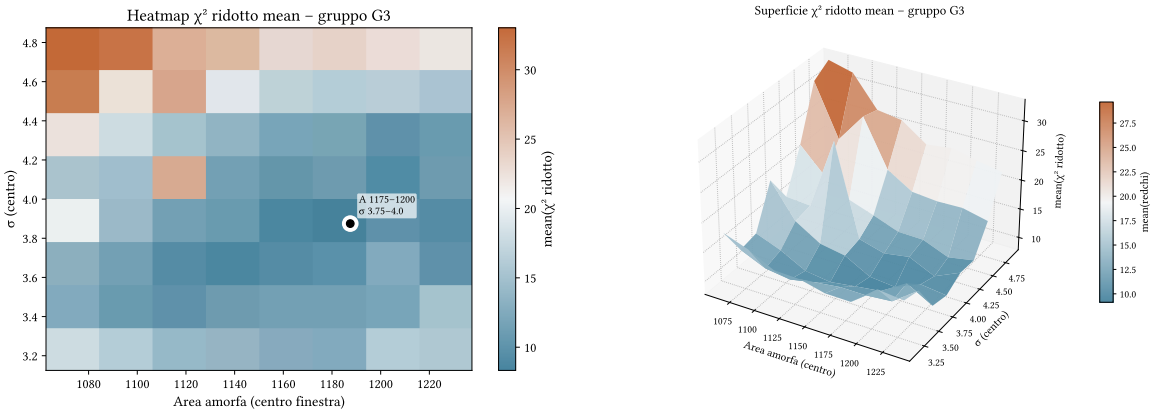


Figura 42 Rappresentazione del valore medio del parametro χ^2_{red} in funzione dell'area amorfa (centro finestra, asse x) e della FWHM (asse y), per il gruppo G3XX. Il pannello sinistro mostra la mappa di calore (heatmap): i toni caldi (arancio/marrone) indicano valori elevati di mean(redchi), mentre i toni freddi (azzurro/blu) corrispondono a valori ridotti. Il minimo è localizzato attorno ad Area amorfa 1175–1200 e sigma nell'intervallo 3.75–4.0, come evidenziato dal marcatore nella heatmap. La regione di basso redchi (toni azzurri) occupa una fascia orizzontale relativamente ampia nella parte centrale.

La strategia scan-parametrico, al contrario, fornisce una mappa completa della superficie di risposta del reduced-χ^2 nello spazio dei parametri del contributo amorfo, permettendo di:

(i) Identificare eventuali minimi multipli o regioni di instabilità della soluzione

(ii) Quantificare la sensibilità dei parametri ottimali rispetto alla scelta dei vincoli

(iii) Selezionare la configurazione di vincoli che minimizza globalmente il reduced-χ^2

(iv) Fornire una stima dell'incertezza sistematica associata alla scelta dei vincoli

La selezione della combinazione ottimale di vincoli è stata effettuata mediante minimizzazione del reduced-χ^2 globale, calcolato come media pesata dei reduced-χ^2 di tutti i campioni appartenenti al medesimo gruppo sperimentale (G1XX o G3XX). Questo approccio aggregato garantisce che la configurazione selezionata sia ottimale per l'intero gruppo, piuttosto che per singoli campioni, riducendo il rischio di overfitting.

4.2.3.3 – Ottimizzazione dei vincoli e best-fit

Sulla base dei risultati dello scan parametrico, sono stati identificati intervalli di vincolo[20] ottimizzati specifici per ciascun gruppo sperimentale, riflettendo le differenze strutturali intrinseche tra i campioni G1XX e G3XX.

Viene implementa la procedura di fit finale, utilizzando i vincoli ottimizzati di gruppo per tutti i campioni. Per ciascun campione,

[20] Risulterebbe eccessivamente forzato imporre i valori medi dell'intervallo ottimale determinato. Utilizzare un intervallo centrato sul valore medio permette di tenere conto di piccole differenze tra diversi campioni appartenenti allo stesso gruppo.

l'algoritmo esegue il fitting con il modello completo descritto precedentemente, ottenendo le stime dei parametri e la matrice di covarianza associata.

Per il gruppo G1, caratterizzato da un profilo di cristallinità più marcato con picchi cristallini di maggiore intensità relativa, i vincoli ottimali identificati sono:

- Sigma amorfo: $\sigma_{\text{am}} \in [4.0°, 4.5°]$
- Area amorfa: $A_{\text{am}} \in [900, 1100]$

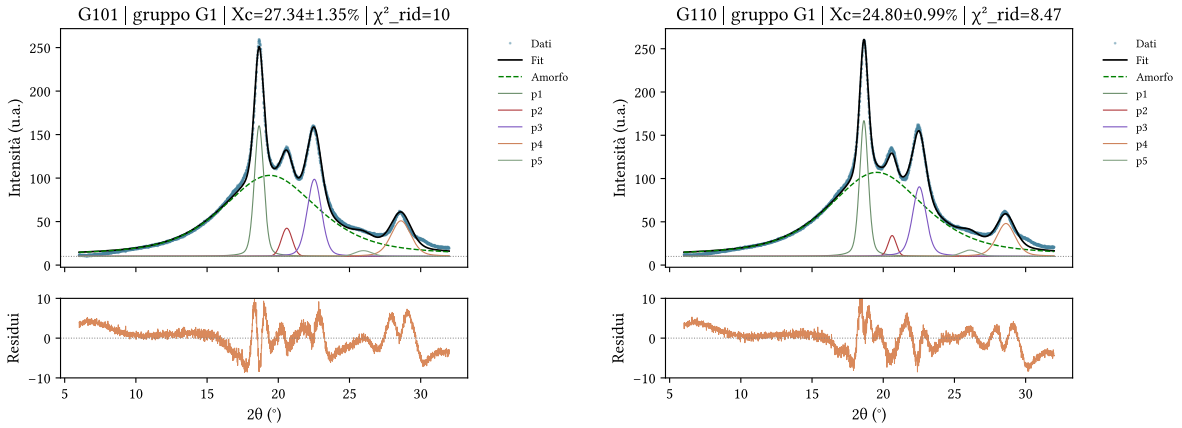


Figura 43 I due pannelli mostrano il fitting del profilo di diffrazione a raggi X per i campioni G101 (sinistra) e G110 (destra), entrambi appartenenti al gruppo G1XX. In ciascun grafico, la curva sperimentale viene decomposta nella componente amorfa e in cinque picchi cristallini gaussiani (p1–p5). I residui, riportati nei pannelli inferiori, mostrano oscillazioni sistematiche attorno allo zero in entrambi i casi.

Per il gruppo G3XX, che presenta un profilo relativamente più amorfo con picchi cristallini meno intensi e più larghi, i vincoli ottimizzati risultano:

- Sigma amorfo: $\sigma_{\text{am}} \in [3.5°, 4.0°]$
- Area amorfa: $A_{\text{am}} \in [1000, 1200]$

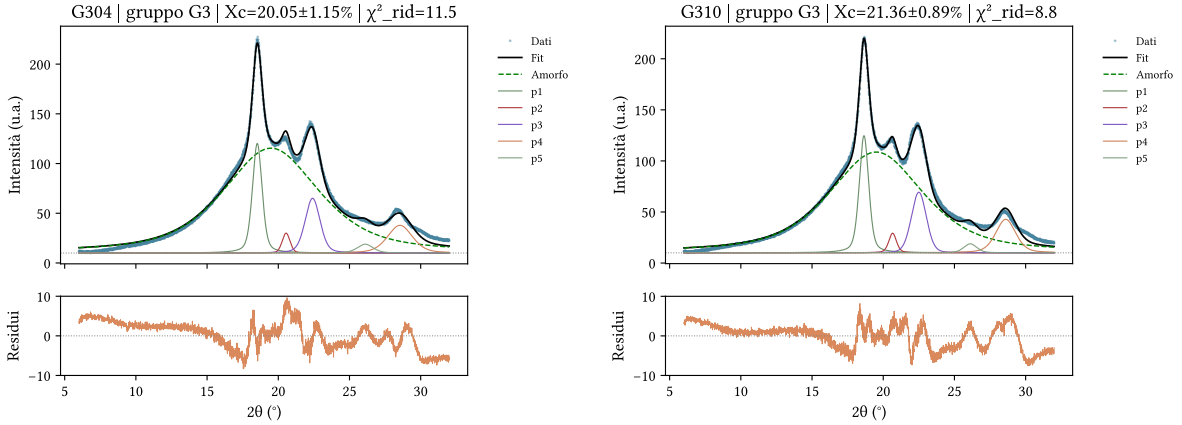


Figura 44 I pannelli mostrano il fitting XRD per i campioni G304 (sinistra) e G310 (destra) del gruppo G3XX. I residui evidenziano oscillazioni sistematiche nella regione centrale dello spettro, analoghe a quelle osservate per G1XX.

4.2.3.4 – Calcolo cristallinità

La frazione cristallina X_c viene calcolata secondo la formula:

$$X_c = \frac{\sum_{i=1}^{5} A_i}{A_{\text{am}} + \sum_{i=1}^{5} A_i} \tag{4.11}$$

dove le aree A_i sono le aree dei picchi cristallini e A_{am} è l'area del contributo amorfo.

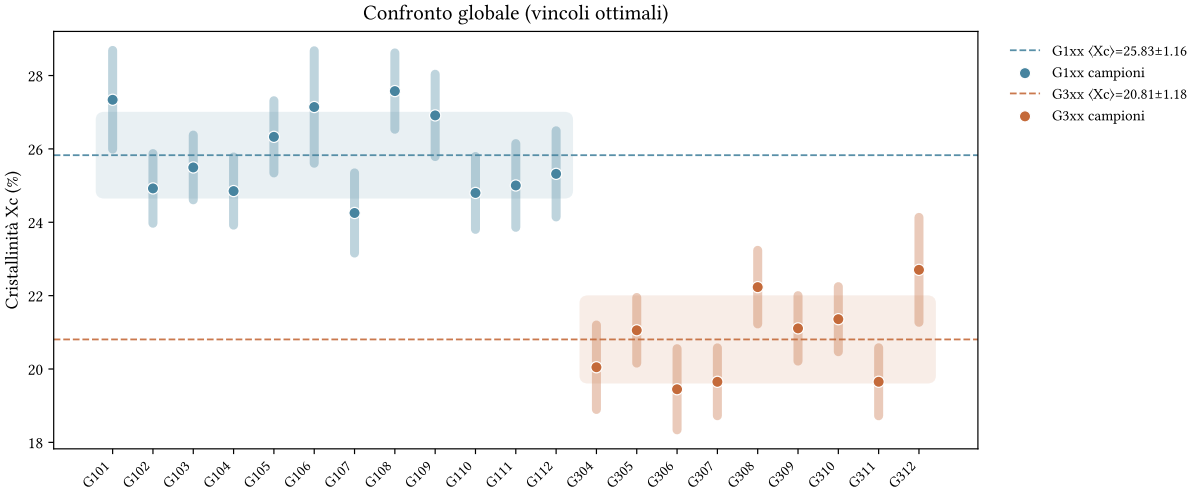


Figura 45 Confronto globale dei valori di cristallinità χ_c per i gruppi G1XX e G3XX. Il grafico riporta i valori individuali di DOC con le rispettive incertezze per tutti i campioni analizzati. I due gruppi si separano nettamente. Le bande colorate rappresentano l'intervallo di un sigma attorno alla media di gruppo

I campioni G301, G302 e G303 sono stati esclusi dal calcolo della media di gruppo e dal grafico comparativo in seguito all'applicazione di un criterio di Z-score. Per ciascun campione è stato calcolato lo Z-score rispetto alla distribuzione interna al gruppo G3XX.

Gruppo	$\overline{X_c}$ (%)	σ (%)
G1xx	25.83	1.16
G3xx	20.81	1.18

Il gruppo G1XX, stampato a temperatura di estrusione più elevata, presenta una cristallinità media di 25.22 ± 1.11%, con una dispersione contenuta tra i campioni, indicativa di un processo ripetibile nelle condizioni adottate.

Il gruppo G3XX, caratterizzato da una temperatura di stampa inferiore, mostra il grado di cristallinità più basso. Questo risultato è coerente: una temperatura di estrusione ridotta implica una minor energia termica disponibile per la mobilità delle catene macromolecolari, limitando così il tempo e la temperatura efficace di permanenza nella finestra di cristallizzazione durante il raffreddamento. Ne consegue un

minor sviluppo della fase cristallina a vantaggio della quota amorfa residua.

Parallelamente alla valutazione del χ^2_{red}, per ogni combinazione di parametri esplorata durante la scansione è stato calcolato il grado di cristallinità X_c.

Le figure seguenti riportano, per entrambi i gruppi, la mappa e la superficie tridimensionale di $\overline{X}_c$ in funzione dell'area amorfa e di σ_{mid}.

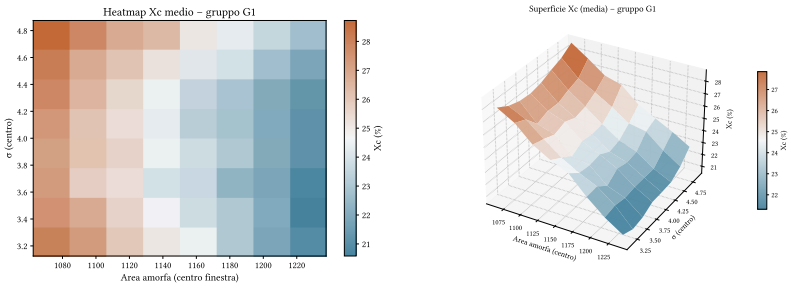


Figura 46 Mappa (sinistra) e superficie tridimensionale (destra) del valore medio di cristallinità $\overline{X}_c$ in funzione dell'area amorfa e di σ_{mid}, per il gruppo G1XX. La regione di minimo di *redchi* corrisponde a valori di X_c stabili attorno a 25%.

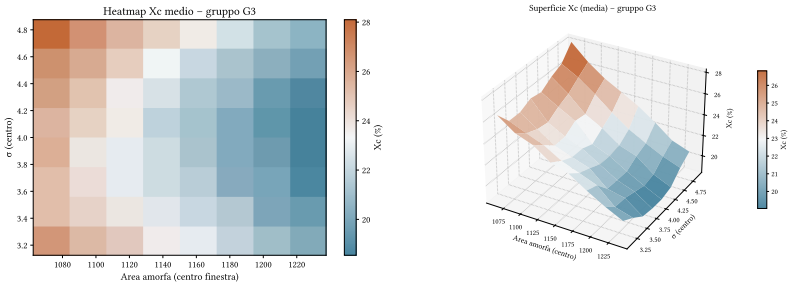


Figura 47 Mappa (sinistra) e superficie tridimensionale (destra) del valore medio di cristallinità $\overline{X}_c$ in funzione dell'area amorfa e di σ_{mid}, per il gruppo G3. La cristallinità risulta stabile attorno a 20% nella regione di best-fit, con variazioni più marcate ai bordi del dominio esplorato.

4.2.3.5 – Propagazione dell'incertezza con metodo Monte Carlo

La stima robusta dell'incertezza associata ai valori di frazione cristallina rappresenta un aspetto critico. L'approccio adottato sfrutta la matrice di covarianza $\boldsymbol{C}$ dei parametri di best-fit, fornita dall'algoritmo di ottimizzazione di *lmfit*, per implementare una procedura di propagazione dell'errore basata sul metodo Monte Carlo.

La matrice di covarianza $\boldsymbol{C}$ contiene l'informazione sulle varianze dei singoli parametri (elementi diagonali) e sulle covarianze tra parametri diversi (elementi fuori diagonale). Dalla matrice di covarianza è possibile estrarre le incertezze standard sui parametri come $\sigma_i = \sqrt{C_{ii}}$.

La procedura Monte Carlo per la propagazione dell'errore sulla frazione cristallina prevede i seguenti passaggi:

(i) Campionamento dalla distribuzione multivariata
Vengono generati $M = 2000$ vettori di parametri $\boldsymbol{p}^k$ campionati dalla distribuzione normale multivariata definita dalla matrice di covarianza:

$$\boldsymbol{p}^k \sim \mathcal{N}(\boldsymbol{p}_{\text{best}}, \boldsymbol{C}) \tag{4.12}$$

dove $\boldsymbol{p}_{\text{best}}$ è il vettore dei parametri di best-fit e $k = 1, ..., M$.

(ii) Calcolo di X_c per ciascun campione
Per ogni vettore di parametri campionato, viene calcolato il corrispondente valore di frazione cristallina.

$$X_c^k = \frac{\sum_{i=1}^{5} p_{A_i}^k}{p_{A_{\text{am}}}^k + \sum_{i=1}^{5} p_{A_i}^k} \tag{4.13}$$

(iii) Stima dell'incertezza
L'incertezza standard sulla frazione cristallina è stimata come la deviazione standard della distribuzione dei X_c^k:

$$\sigma_{X_c} = \sqrt{\frac{1}{M-1} \sum_{k=1}^{M} \left(X_c^k - \overline{X_c}\right)^2} \tag{4.14}$$

dove $\overline{X_c} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^{M} X_c^k$.

Il numero di campioni $M = 2000$ è stato scelto come compromesso tra accuratezza della stima dell'incertezza e costo computazionale. Test di convergenza hanno mostrato che per $M > 1500$ la stima di σ_{X_c} si stabilizza entro l'1% relativo.

Il vantaggio del metodo Monte Carlo rispetto alla propagazione analitica dell'errore risiede nella sua capacità di gestire in modo naturale la non-linearità della formula di calcolo di X_c e le correlazioni tra i parametri (in particolare tra le aree dei picchi cristallini e l'area amorfa, che sono anticorrelate).

4.2.3.6 – Analisi statistica e identificazione degli outlier

L'identificazione degli outlier è stata condotta mediante il calcolo dello Z-score modificato, che tiene conto sia della variabilità del gruppo che dell'incertezza associata a ciascuna misura individuale:

$$z_j = \frac{X_{c,j} - \mu_{\text{gruppo}}}{\sqrt{\sigma_{\text{gruppo}}^2 + \sigma_{X_c,j}^2}} \tag{4.15}$$

dove $X_{c,j}$ è la frazione cristallina del campione j, μ_{gruppo} e σ_{gruppo} sono rispettivamente media e deviazione standard del gruppo di appartenenza, e $\sigma_{X_c,j}$ è l'incertezza di misura derivante dalla procedura Monte Carlo.

Il denominatore rappresenta l'incertezza totale, combinando in quadratura la variabilità inter-campionaria del gruppo e l'incertezza intra-campionaria di misura. Questa formulazione è preferibile allo Z-score classico in quanto penalizza meno campioni con alta incertezza di misura, che potrebbero altrimenti essere classificati erroneamente come outlier.

Campioni con $|z_j| > 3$ sono stati classificati come outlier statistici e sottoposti a verifica manuale. Nell'analisi dei dati sperimentali, i campioni G301, G302 e G303 sono stati identificati come outlier sulla base di questo criterio e successivamente esclusi dall'analisi statistica finale. L'esclusione è stata giustificata dalla presenza di difetti di sui campioni.

La presentazione grafica dei risultati include bande di confidenza a $\pm 1\sigma$ per ciascun gruppo, calcolate come:

$$X_c^{\text{gruppo}} = \mu_{\text{gruppo}} \pm \sigma_{\text{gruppo}} \tag{4.16}$$

Queste bande forniscono una rappresentazione visiva immediata della variabilità all'interno di ciascun gruppo sperimentale e facilitano il confronto.

4.2.3.7 – Sintesi della metodologia

La pipeline sviluppata per l'analisi dei campioni di PEEK naturale rappresenta un avanzamento significativo rispetto al metodo basato su WinPLOTR. L'adozione di uno scan parametrico sistematico elimina la soggettività nella selezione dei vincoli di fitting, mentre la procedura Monte Carlo fornisce stime affidabili delle incertezze che includono gli effetti delle correlazioni tra parametri. L'integrazione di criteri statistici rigorosi per l'identificazione degli outlier garantisce l'affidabilità delle conclusioni derivanti dall'analisi comparativa tra gruppi sperimentali.

I risultati ottenuti attraverso questa metodologia mostrano una significativa differenza nella frazione cristallina tra i gruppi G1 e G3, confermando l'efficacia delle condizioni di processo ottimizzate nel promuovere la cristallizzazione del PEEK naturale.

4.2.4 – Estensione della metodologia a PEEK-CF

L'estensione della metodologia di analisi XRD al gruppo *G4XX*, costituito da campioni di PEEK caricato con fibre di carbonio, ha richiesto una rielaborazione sostanziale della strategia di modellazione sviluppata per i materiali PEEK naturali.

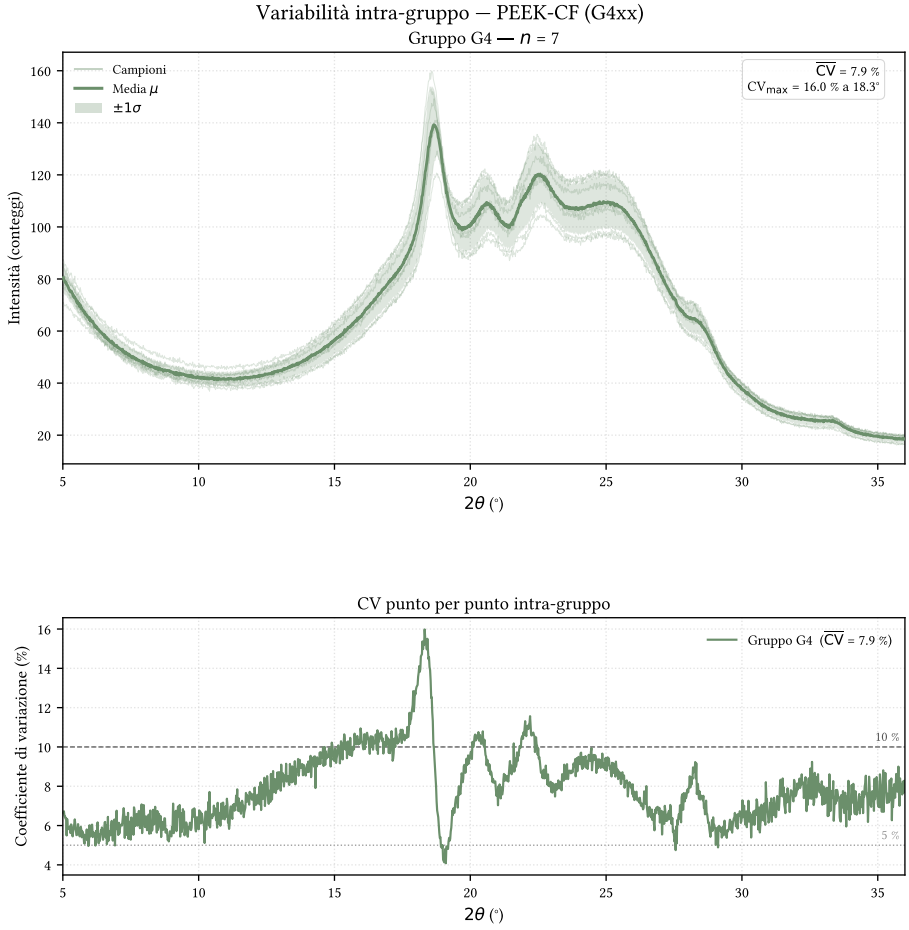


Figura 48 Diffrattogrammi XRD sovrapposti dei campioni del gruppo G4XX, prodotti con PEEK rinforzato con fibre di carbonio (CF). Il confronto tra i profili evidenzia la presenza dei riflessi caratteristici della fase di PEEK semicristallina nelle posizioni angolari attese, con variabilità intragruppo contenuta in termini di intensità relativa dei picchi e del fondo amorfo.

La presenza di un secondo componente policristallino introduce complessità interpretative che necessitano di un approccio in grado di discriminare correttamente i contributi diffrattometrici della fase rinforzante da quelli della matrice PEEK.

Il range angolare di acquisizione per i campioni del gruppo G4 è stato esteso a $[5°, 37°]$ 2θ. Tale estensione risponde alla necessità di includere i riflessi caratteristici del carbonio grafitico, che presenta il picco di diffrazione più intenso intorno a $2\theta \approx 25.5°$.

L'estensione verso angoli inferiori ($5° < 2\theta < 10°$) consente inoltre di migliorare la definizione del background ai bassi angoli, regione influenzata dalla diffusione delle particelle di carbonio presenti. Analogamente, l'inclusione del tratto finale $[35°, 37°]$ fornisce un ancoraggio

aggiuntivo per la modellazione del background nella regione ad alto angolo.

4.2.4.1 – Modellazione del background mediante spline cubica

Per i campioni del gruppo G4XX, la procedura di stima del background è stata rivista rispetto all'approccio utilizzato per i PEEK naturali. La nuova metodologia si basa sull'uso di una spline cubica costruita esclusivamente a partire dai punti sperimentali situati nelle regioni periferiche del pattern, specificamente negli intervalli $[5°, 10°]$ e $[35°, 37°]$ 2θ.

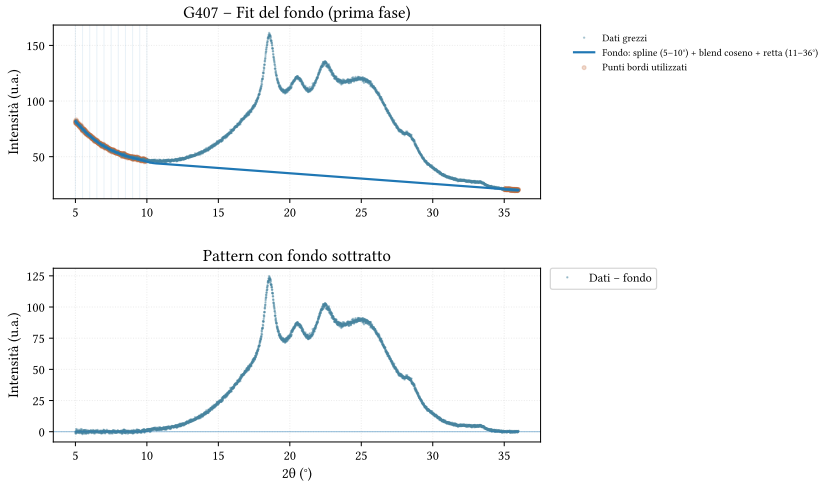


Figura 49 Procedura di sottrazione del fondo strumentale per il campione G407. Nel pannello superiore sono riportati il diffrattogramma grezzo (punti) e la curva di fondo stimata mediante una funzione composita. Nel pannello inferiore è mostrato il pattern risultante dopo la sottrazione del fondo, nel quale emergono i contributi diffrattivi cristallini e il profilo dell'alone amorfo del PEEK.

La spline cubica, una volta costruita sui punti sperimentali dei bordi, viene valutata sull'intero range $[5°, 37°]$ e sottratta al pattern sperimentale. Questo procedimento consente di ottenere un pattern corretto per il background, sul quale procedere all'analisi dei picchi con maggiore affidabilità.

4.2.4.2 – Modello e gestione del contributo CF

La funzione modello adottata per il fitting dei pattern di PEEK-CF comprende sette componenti distinte, organizzate come segue:

- Componente A1 - *halo amorfo*
  Modellata con una funzione PseudoVoigt, rappresenta il contributo della fase amorfa del PEEK. Il picco presenta un centro variabile nel range $[16°, 21°]$ 2θ, con ampiezza significativamente maggiore rispetto ai picchi cristallini.

- Componente A2 - *carbonio*
  Anch'esso modellato con una PseudoVoigt, rappresenta il contributo delle fibre di carbonio. Il centro è vincolato a variare nell'intervallo

$[24°, 27°]$ 2θ, compatibile con la posizione attesa del picco 002 del carbonio grafitico. Su questo componente sono applicati vincoli più ampi rispetto agli altri picchi cristallini, riflettendo la maggiore variabilità strutturale del materiale carbonioso.

- Componenti p1–p4 - *picchi cristallini PEEK*
  Sei componenti PseudoVoigt che modellano i riflessi di Bragg caratteristici della fase cristallina del PEEK. Questi picchi corrispondono alle riflessioni (110), (111), (200) e (211) della cella unitaria ortorombica del PEEK.

Il riflesso (020) con posizione attesa a circa 30 ° 2θ è stato escluso dal modello di fitting in quanto la sua intensità risultava prossima al livello del rumore di fondo, rendendo impossibile una distinzione affidabile. L'inclusione introdurrebbe di fatto una condizione di overfitting. Si osserva inoltre che il contributo del riflesso (112) all'area cristallina complessiva è trascurabile e la sua esclusione non incide in misura apprezzabile sulla determinazione del grado di cristallinità.

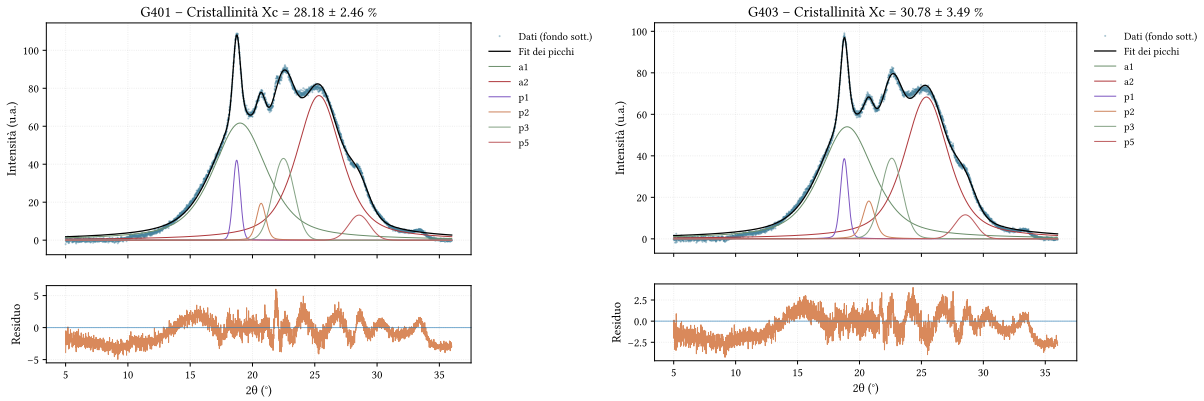


Figura 50 I due pannelli mostrano il fitting dei profili di diffrazione per i campioni G401 e G403. Il fitting riproduce fedelmente i dati sperimentali background-sottratti in entrambi i casi. I residui si mantengono entro ±5 u.a.

L'inclusione del componente A2 rappresenta un elemento distintivo fondamentale della metodologia per i campioni G400.

4.2.4.3 – Calcolo del grado di cristallinità

La determinazione del grado di cristallinità X_c per i campioni del gruppo G4XX segue una procedura modificata rispetto a quella adottata per i PEEK naturali. La modifica è resa necessaria dalla presenza del componente A2, associato alle fibre di carbonio, che non costituisce parte della fase PEEK e pertanto non deve concorrere alla determinazione della cristallinità della matrice polimerica.

La frazione cristallina viene calcolata secondo la formula:

$$X_c = \frac{\sum_j^4 A_{p_j}}{A_{\mathrm{a1}} + \sum_j^4 A_{p_j}} \tag{4.17}$$

dove A_{pi} rappresenta l'area integrata dell'i-esimo picco cristallino e A_{a1} l'area del componente amorfo A1.[21]

[21] È cruciale osservare che l'area del componente A2, associato alle fibre di carbonio, è esclusa sistematicamente sia dal numeratore che dal denominatore.

Dal punto di vista chimico, le fibre di carbonio rappresentano un materiale completamente distinto dal PEEK: mentre la matrice polimerica è un poli(aril-eter-chetone) semi-cristallino, le fibre sono costituite da carbonio elementare in forma grafitica. L'inclusione del loro contributo nel calcolo della cristallinità del PEEK introdurrebbe un errore sistematico.

Dal punto di vista fisico, il picco a $\approx 25.5°$ delle fibre di carbonio deriva dalla diffrazione dei piani (002) della struttura grafitica, completamente diversa dalla struttura cristallina ortorombica del PEEK. Non esiste alcuna relazione cristallografica tra queste due fasi: non sono polimorfi, non formano soluzioni solide. Pertanto, l'area del picco A2 non fornisce alcuna informazione sulla cristallinità della matrice PEEK.

Il confronto tra i tre gruppi evidenzia una dipendenza marcata del grado di cristallinità sia dai parametri termici di processo sia dalla composizione del materiale.

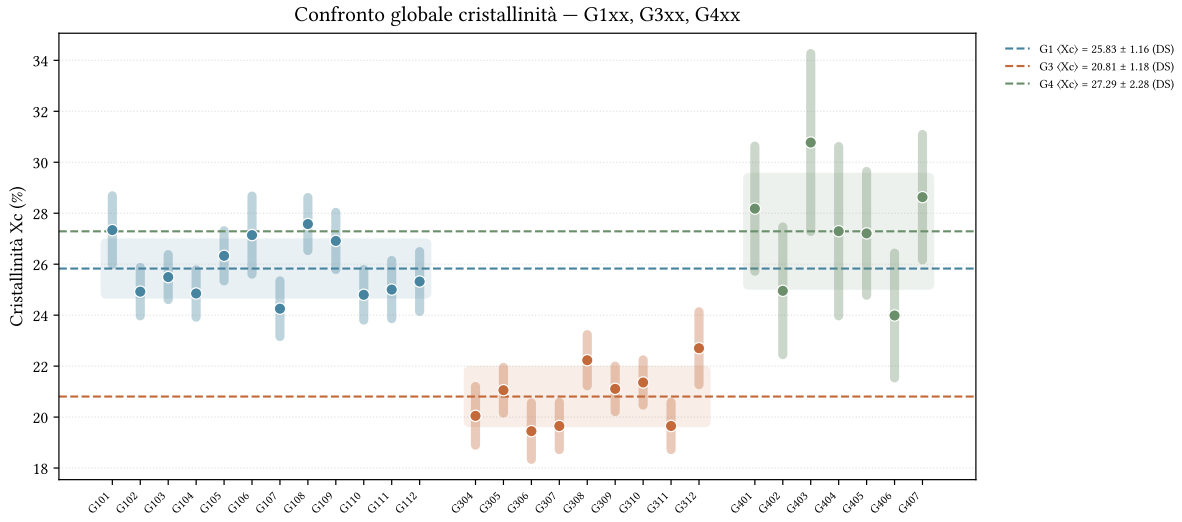


Figura 51 Confronto globale del grado di cristallinità χ_c per i tre gruppi di campioni FFF analizzati. Per ciascun campione sono riportati il valore medio e la deviazione standard. Le linee tratteggiate orizzontali indicano le medie di gruppo: G1XX con χ_c = 25.82 ± 1.16% , G3XX con χ_c = 20.81 ± 1.18% e G4XX con χ_c = 27.29 ± 2.28%. L'asse delle ascisse riporta i singoli campioni in ordine crescente di numerazione all'interno di ogni gruppo.

Il gruppo G4XX, composto da campioni in PEEK rinforzato con fibre di carbonio, presenta il grado di cristallinità medio più elevato, pari a 27.29 ± 2.28%, accompagnato tuttavia dalla maggiore dispersione osservata tra i tre gruppi. L'incremento di cristallinità rispetto al PEEK puro è attribuibile all'azione nucleante delle fibre di carbonio, le quali forniscono siti di nucleazione eterogenea che accelerano la cinetica di cristallizzazione del polimero matrice. Questo effetto, già documentato in letteratura per sistemi compositi a matrice polimerica semicristallina, porta a una maggiore densità di nuclei cristallini e, conseguentemente, a un più elevato grado di cristallinità complessivo. La maggior variabilità interindividuale osservata nel gruppo G4XX è riconducibile alla distribuzione non uniforme delle fibre all'interno del

materiale estruso e alle possibili variazioni locali della storia termica durante la deposizione strato per strato, fattori che influenzano in modo non omogeneo la cinetica di cristallizzazione nei diversi campioni.

4.2.5 – Conclusioni

L'analisi XRD ha consentito di quantificare il grado di cristallinità dei campioni FFF in modo sistematico e statisticamente fondato, attraverso un percorso metodologico che ha progressivamente superato i limiti degli approcci manuali tradizionali. Il confronto tra i gruppi conferma che le condizioni termiche di processo esercitano un effetto significativo e misurabile sulla microstruttura del PEEK.

Il gruppo G1XX, prodotto con profilo di stampa ad alta temperatura di estrusione, presenta il grado di cristallinità medio più elevato tra i campioni di PEEK puro, pari a 25.22 ± 1.11%. L'alta temperatura favorisce una maggiore mobilità delle catene molecolari durante il raffreddamento, prolungando la permanenza del materiale nella finestra di cristallizzazione e consentendo uno sviluppo più completo della fase cristallina. La dispersione contenuta tra i campioni del gruppo indica una buona ripetibilità del processo nelle condizioni adottate.

Il gruppo G3XX, stampato a temperatura inferiore, mostra una cristallinità media di 19.70 ± 1.09%, significativamente più bassa rispetto a G1XX. Una temperatura di estrusione ridotta limita la mobilità delle catene e accelera il raffreddamento, riducendo il tempo effettivo di cristallizzazione e favorendo il congelamento della fase amorfa. Questo risultato è pienamente coerente con quanto atteso sulla base della letteratura relativa alla cristallizzazione del PEEK da stato fuso in condizioni di raffreddamento rapido.

Il gruppo G4XX, rinforzato con fibre di carbonio, raggiunge il grado di cristallinità medio più elevato (27.29 ± 2.28%), compatibile con l'azione nucleante eterogenea delle fibre sulla matrice polimerica, sebbene accompagnato da una variabilità inter-campione più pronunciata.

Dal punto di vista metodologico, il contributo principale di questa fase del lavoro risiede nello sviluppo di una pipeline automatizzata in Python che supera i limiti operativi del fitting manuale mediante WinPLOTR. L'adozione di uno scan parametrico sistematico per la selezione dei vincoli sul contributo amorfo elimina la soggettività nella definizione dei parametri iniziali, fornendo una mappa completa della superficie di risposta del chi-quadro ridotto nello spazio dei vincoli e garantendo che la configurazione selezionata sia ottimale per l'intero gruppo campionario.

La propagazione dell'incertezza mediante campionamento Monte Carlo dalla matrice di covarianza del best-fit fornisce stime robuste degli errori associati ai valori di cristallinità, includendo gli effetti delle correlazioni tra parametri.

L'identificazione degli outlier mediante Z-score modificato, che combina in quadratura la variabilità inter-campionaria e l'incertezza di misura individuale, garantisce l'affidabilità delle conclusioni statistiche.

L'estensione ai campioni PEEK-CF ha richiesto l'adozione di una stima del background mediante spline cubica e l'introduzione esplicita di un componente aggiuntivo per il picco del carbonio grafitico, con esclusione sistematica di quest'ultimo dal calcolo della cristallinità della matrice.

L'insieme di queste scelte trasforma l'analisi XRD da procedura dipendente dall'operatore in processo documentato, riproducibile e quantitativamente affidabile. Permangono tuttavia limiti intrinseci alla tecnica e alla configurazione sperimentale adottata.

Non è possibile di disaccoppiare il contributo della cristallinità da quello dell'orientazione preferenziale indotta dal processo FFF. Questo rende i valori di cristallinità ottenuti da interpretare come stime relative piuttosto che come misure assolute. In secondo luogo, l'assunzione di un modello a due fasi nettamente distinte trascura la possibile presenza di regioni interfaciali di ordine intermedio, la cui entità nei campioni FFF non è nota.

Il contributo di orientazione preferenziale é dipendente dalle condizioni di produzione del manufatto e sarebbe necessario valutarne l'entitá. Se il contributo fosse misurabile e stabile in diverse condizioni produttive si potrebbe procedere ad una correzione sistematica delle intensitá relative misurate. Il controllo di questo aspetto renderebbe possibile un'eventuale analisi Rietveld da cui ricavare ulteriori informazioni strutturali.

4.3 – Spettroscopia micro-Raman

La discussione dell'analisi micro-Raman è strutturata a partire da una fase preliminare di validazione della risposta spettrale, che ha guidato le scelte metodologiche adottate nelle acquisizioni sistematiche. La descrizione dei campioni selezionati precede quella della pipeline di elaborazione. I risultati sono quindi discussi per i due intervalli spettrali analizzati, per procedere infine alla valutazione critica dei proxy di cristallinità estraibili e delle limitazioni che ne condizionano l'interpretazione nelle condizioni sperimentali adottate.

4.3.1 – Valutazione preliminare

Al fine di validare la configurazione sperimentale e verificare la risposta del campione, è stata effettuata un'acquisizione micro-Raman preliminare. Lo spettro grezzo mostra un'importante componente di fluorescenza. La sottrazione del baseline ha permesso di isolare i contributi vibrazionali del materiale.

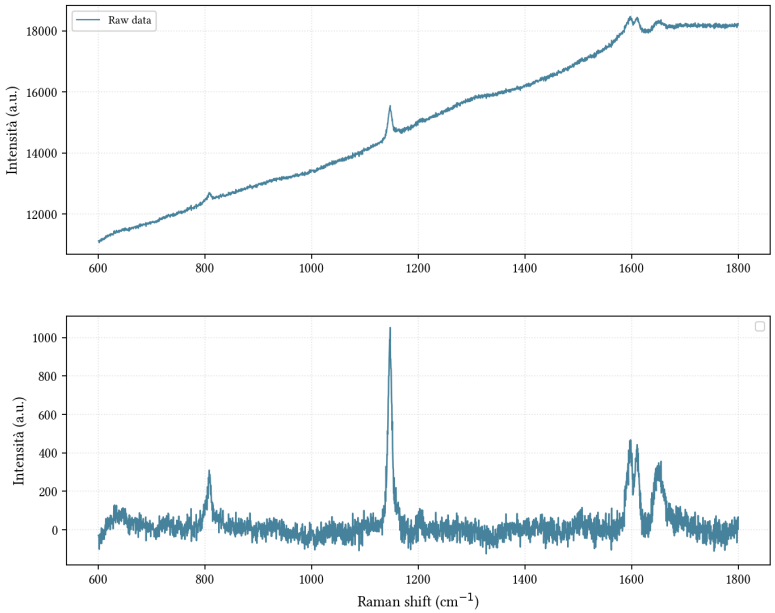


Figura 52 Spettro Raman del campione T102 acquisito durante la fase preliminare. In alto, lo spettro grezzo mostra un fondo spettrale intenso e crescente riconducibile alla fluorescenza del materiale, che domina il segnale nell'intero intervallo 600–1800 cm^{-1}. In basso, lo spettro dopo sottrazione della baseline: i picchi caratteristici del PEEK risultano ben visibili, con la banda dominante a 1146 cm^{-1} e il gruppo di bande nella regione 1580–1650 cm^{-1}. La qualità della correzione conferma la fattibilità dell'analisi spettroscopica nonostante la significativa componente di fluorescenza residua.

I picchi caratteristici sono chiaramente distinguibili. Poiché i segnali diagnostici risultano ben risolti, è possibile procedere sistematicamente con la fase di mappatura Raman per valutare l'omogeneità[22]. Si osserva scarsa risoluzione tra i picchi nella zona ~1650 cm^{-1}

[22] In questa fase si è resa evidente la necessità di procedere alla lucidatura del campione che altresì restituisce segnale estremamente debole e non separabile dal rumore di fondo.

4.3.2 – Campioni analizzati

I campioni sottoposti ad analisi micro-Raman appartengono a due dei tre gruppi prodotti:

- *Gruppo G1XX*
  Campioni G101 e G106, estratti da lotti distinti dello stesso gruppo di produzione.
- *Gruppo G3XX*
  Campioni G306 e G311, estratti da lotti distinti dello stesso gruppo di produzione.

I campioni del gruppo G4XX sono esclusi da questa caratterizzazione. L'analisi Raman di campioni PEEK-CF presenta complessità aggiuntive legate all'interferenza spettroscopica delle bande del carbonio grafitico nella regione 1400–1800 cm^{-1}, la stessa regione più informativa per la cristallinità del PEEK, richiedendo un adattamento del protocollo di analisi che esula dall'ambito di questo capitolo.

4.3.3 – Elaborazione dati

L'analisi degli spettri è stata condotta mediante una pipeline in Python 3.12, con l'obiettivo di elaborare sistematicamente e in modo riproducibile tutti gli spettri acquisiti, oltre 3000 per ciascun intervallo spettrale, con estrazione automatica dei parametri dei picchi e generazione di mappe spaziali.

4.3.3.1 – Correzione di Bose-Einstein

È stata applicata la correzione Bose-Einstein per standardizzare le intensità spettrali rispetto alla temperatura di misura e al tempo di acquisizione. La formula implementata segue l'espressione teorica:

$$Y = \beta \cdot \left(\frac{y}{t \cdot \left(\left(\frac{1}{\exp(1.438769 \cdot \frac{x}{T}) - 1} \right) + 1 \right)} \right) \tag{4.18}$$

dove β rappresenta il fattore di polarizzazione, t il tempo di acquisizione in secondi, T la temperatura in Kelvin, e x il numero d'onda Raman in cm^{-1}. Per i campioni analizzati, è stata adottata una temperatura di riferimento di 293 K (20°C) e tempo di acquisizione di 15 secondi per tutti i range spettrali.

4.3.3.2 – Correzione della linea di base

Il fondo spettrale di ogni spettro è modellato mediante una spline cubica costruita esclusivamente nelle regioni spettrali in cui il contributo dei picchi analitici è trascurabile.

Le finestre sono definite separatamente per ciascun intervallo di analisi e posizionate in modo da non includere segnale dei picchi di interesse.

Per l'intervallo 1000–1400 cm^{-1} sono utilizzate due finestre laterali: una sinistra tra 1100 e 1130 cm^{-1} e una destra tra 1160 e 1200 cm^{-1}, che fiancheggiano la banda a 1146 cm^{-1}.

Per l'intervallo 1400–1800 cm^{-1}, data la presenza di più picchi ravvicinati, sono definite tre finestre: una sinistra tra 1500 e 1550 cm^{-1}, una centrale tra 1615 e 1630 cm^{-1} e una destra tra 1700 e 1750 cm^{-1}. In ciascuna finestra sono distribuiti uniformemente 4 nodi della spline.

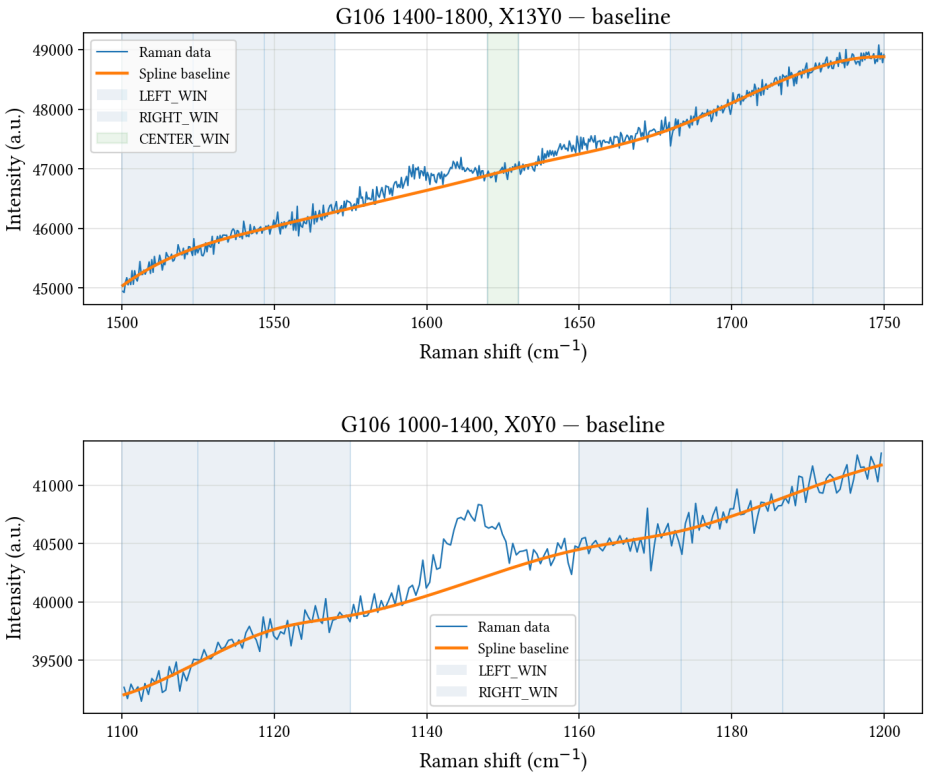


Figura 53 Correzione della linea di base per il campione G106 nei due intervalli spettrali analizzati. A sinistra, regione 1400–1800 cm^{-1}: la spline cubica (arancio) è costruita su tre finestre (sinistra, centrale e destra, indicate in blu e verde). A destra, regione 1000–1400 cm^{-1}: la spline è definita su due finestre laterali che fiancheggiano la banda a 1146 cm^{-1}. In entrambi i casi il fondo spettrale presenta un andamento quasi lineare crescente, tipico del contributo di fluorescenza.

La scelta delle finestre è il compromesso tra due esigenze contrastanti: includere un numero sufficiente di punti per definire la curvatura del fondo, e rimanere sufficientemente distanti dai picchi da non includere contributo del segnale analitico. Per la regione 1400–1800 cm^{-1} questo compromesso è più critico, poiché i picchi sono più larghi e si estendono verso le regioni di finestra.

Lo spettro corretto si ottiene sottraendo la spline, valutata sull'intero intervallo di analisi, dal segnale grezzo. Procedendo con questa operazione, punto per punto della griglia, è già possibile avere un'osservazione della variabilità intragruppo.

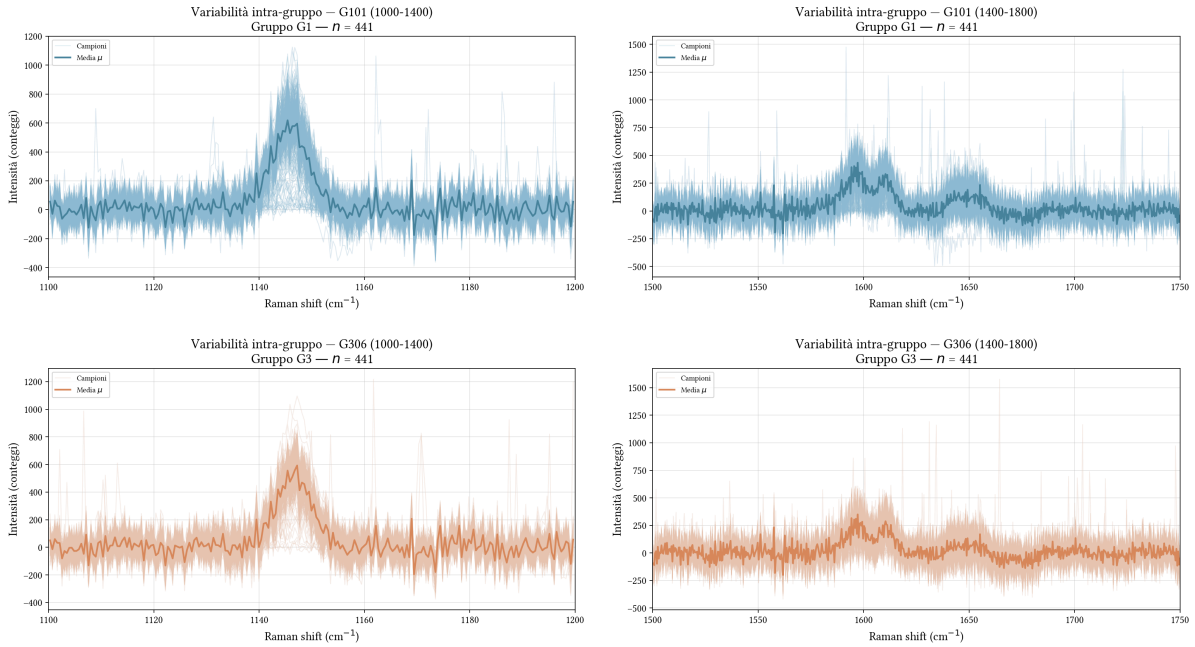


Figura 54 Variabilità intra-gruppo degli spettri corretti per baseline nei due intervalli spettrali analizzati. In alto i 441 spettri del campione G101 (gruppo G1XX, blu), in basso i 441 spettri del campione G306 (gruppo G3XX, arancio); a sinistra la regione 1000–1400 cm^{-1}, a destra la regione 1400–1800 cm^{-1}. La linea più scura rappresenta lo spettro medio di ciascun gruppo. L'ampiezza dell'inviluppo in entrambe le regioni riflette la variabilità spaziale intra-campione misurata sulla griglia 21×21.

4.3.3.3 – Modello di fitting: pseudo-Voigt

Ciascun picco è modellato con un profilo pseudo-Voigt, miscela lineare di componente Lorentziana L e Gaussiana G:

$$P(x; A, \mu, \sigma, \eta) = \eta \cdot G(x; A, \mu, \sigma) + (1 - \eta) \cdot L(x; A, \mu, \sigma) \quad (4.19)$$

dove:

- μ: posizione del centro del picco (cm^{-1});
- σ: parametro di larghezza (cm^{-1});
- A: ampiezza (intensità di picco);
- $\eta \in [0, 1]$: parametro di mixing Lorentziana/Gaussiana ($\eta = 1$ puro Gaussiano, $\eta = 0$ puro Lorentziano).

Il profilo pseudo-Voigt è preferibile al puro Lorentziano o al puro Gaussiano perché i picchi Raman del PEEK hanno carattere misto: la componente Lorentziana riflette i processi omogenei di allargamento legati al tempo di vita degli stati vibrazionali, la componente Gaussiana cattura l'allargamento inomogeneo dovuto alle variazioni locali di ambiente chimico nelle regioni amorfe e a interfaccia con i cristalliti. L'impiego di un modello flessibile riduce gli errori sistematici nei parametri estratti, in particolare nell'area integrata.[23] Per ciascun picco vengono estratti i parametri sopra citati.

[23] A differenza del modello utilizzato per XRD non è possibile procedere a creare un modello contentente anche il background, la complessità della spline cubica rende il processo poco affidabile.

I parametri di fitting sono vincolati entro intervalli fisicamente motivati per evitare soluzioni non fisiche (e.g. picchi negativi o con larghezza nulla) e ridurre il rischio di convergenza a minimi locali. I vincoli sulle posizioni dei centri sono particolarmente stretti (±5–8 cm^{-1} rispetto al valore nominale da letteratura) per preservare l'identità fisica di ciascuna componente.

4.3.4 – Primo range spettrale

4.3.4.1 – Processo e qualità del fitting

Il processo di fitting nella regione 1000–1400 cm^{-1} risulta agevole. L'intervallo è dominato da un'unica banda intensa centrata a 1146 cm^{-1}, assegnata principalmente al bending del gruppo C–CO–C con contributo parziale dello stretching del ponte etere C–O–C.[XX] L'assenza di picchi sovrapposti o componenti ravvicinate elimina ambiguità di deconvoluzione. Il modello a singola componente pseudo-Voigt converge in modo robusto su tutti i punti della griglia e per tutti i campioni analizzati.

[XX] Ellis, G. et al. (1997) *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy «Fourier Transform Raman Spectroscopy in the Study of Technological Polymers Part 1: Poly(Aryl Ether Ketones), Their Composites and Blends»* ,

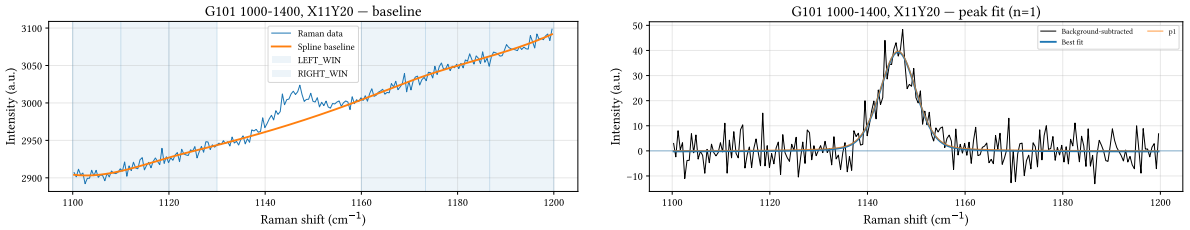


Figura 55 Esempio di elaborazione spettrale per il campione G101 nella regione 1000–1400 cm^{-1}, punto X11Y20 della griglia. A sinistra, correzione della baseline: la spline cubica (arancio) è costruita sulle finestre laterali (blu chiaro) e interpolata sull'intero intervallo. A destra, spettro corretto con il risultato del fitting: la singola componente pseudo-Voigt p1 (arancio) modella la banda a 1146 cm^{-1}; la linea nera rappresenta il modello complessivo. Il picco risulta ben isolato e il fitting converge a una soluzione fisicamente coerente nonostante il basso rapporto segnale-rumore di questo punto della griglia.

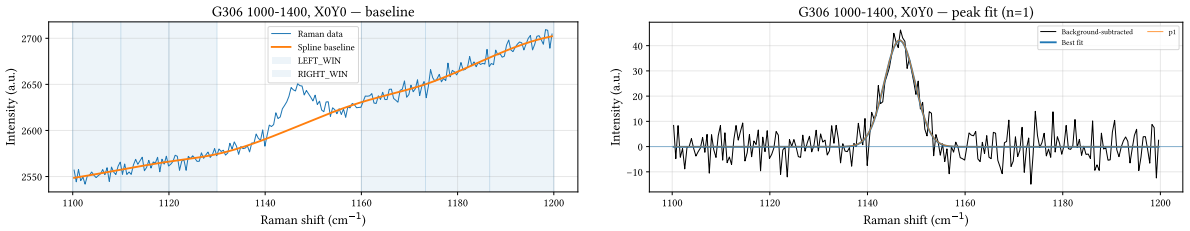


Figura 56 Esempio di elaborazione spettrale per il campione G306 nella regione 1000–1400 cm^{-1}, punto X11Y20 della griglia. A sinistra, correzione della baseline: la spline cubica (arancio) è costruita sulle finestre laterali (blu chiaro) e interpolata sull'intero intervallo. A destra, spettro corretto con il risultato del fitting: la singola componente pseudo-Voigt p1 (arancio) modella la banda a 1146 cm^{-1}; la linea nera rappresenta il modello complessivo. Il picco risulta ben isolato e il fitting converge a una soluzione fisicamente coerente nonostante il basso rapporto segnale-rumore di questo punto della griglia.

La stabilità non dipende in modo critico dall'inizializzazione dei parametri né dalla qualità locale della correzione di baseline, rendendo questa regione la più affidabile per la costruzione delle mappe spaziali e per il confronto inter-gruppo.

Il fitting della banda a 1146 cm^{-1} è risultato estremamente robusto: la convergenza è del 100% su tutti e quattro i campioni.

Campione	Misure	Successi (%)
G101	441	100%
G106	441	100%
G306	441	100%
G311	441	100%

Le mappe spaziali della banda a 1146 cm^{-1} mostrano una stabilità della posizione del centro coerente con l'attesa dalla letteratura. La FWHM mostra una variabilità spaziale più pronunciata in G101, con valori che raggiungono localmente i 18 cm^{-1}, mentre in G306 la distribuzione è più omogenea e confinata in un intervallo inferiore. L'ampiezza presenta in entrambi i campioni una distribuzione disomogenea su scala millimetrica, con fluttuazioni che riflettono la rugosità residua della superficie lucidata e le variazioni locali del segnale di fluorescenza, oltre che potenziali eterogeneità microstrutturali reali indotte dal processo FFF.

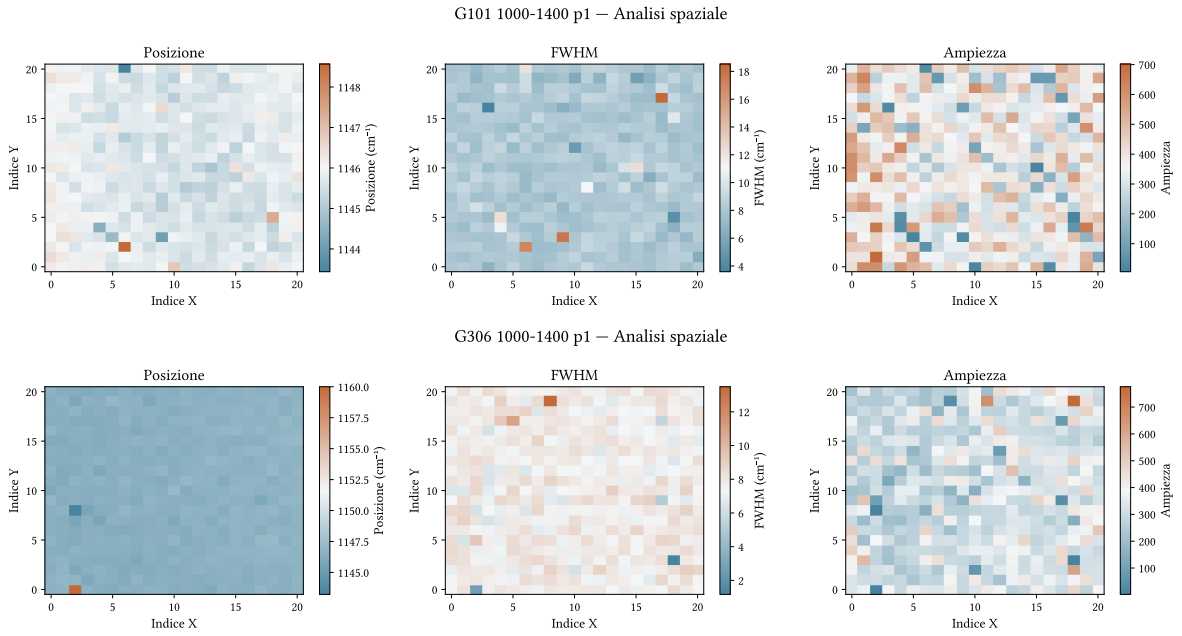


Figura 57 Analisi delle caratteristiche della banda a 1146 cm^{-1} per i campioni G101 (gruppo G1XX, riga superiore) e G306 (gruppo G3XX, riga inferiore). Per ciascun campione sono riportate le mappe 2D su griglia 21×21 della posizione del centro (sinistra), della FWHM (centro) e dell'ampiezza (destra).

4.3.5 – Secondo Range spettrale

La regione 1400–1800 cm^{-1} contiene le bande Raman più diagnostiche per la cristallinità del PEEK. Il modello adottato decompone questa regione in quattro componenti pseudo-Voigt:

Picco	Centro (cm^{-1})	Assegnazione
p1	1595	ν(C=C) stiramento anello aromatico
Relativamente insensibile alla cristallinità. Usata al denominatore di rapporti di intensità[XXI].		
p2	1607	ν(C=C) stiramento anello aromatico (spalla)
Aumenta con la cristallinità; Il rapporto I_{1607}/I_{1595} è associato ad un $r = 0.89$[XXII].		
p3	1644–1645	ν(C=O) in ambiente cristallino
Cresce rispetto a p4 all'aumentare di χ_c [XXIII]		
p4	1651	ν(C=O) in ambiente amorfo
Marcatore della fase amorfa. La sua posizione si sposta verso numeri d'onda più bassi (10 cm^{-1}) all'aumentare di χ_c;[XXIV].		

[XXI] Doumeng, M. et al. (2021) *Polymer Testing «A Comparative Study of the Crystallinity of Polyetheretherketone by Using Density, DSC, XRD, And Raman Spectroscopy Techniques»* ,

[XXII] Doumeng, M. et al. (2021) *Polymer Testing «A Comparative Study of the Crystallinity of Polyetheretherketone by Using Density, DSC, XRD, And Raman Spectroscopy Techniques»* ,

[XXIII] Louden, JD (1986) *Polymer communications (Guildford) «Crystallinity in Poly (Aryl-Ether Ketone) Films Studied by Raman Spectroscopy»* ,

[XXIV] Doumeng, M. et al. (2021) *Polymer Testing «A Comparative Study of the Crystallinity of Polyetheretherketone by Using Density, DSC, XRD, And Raman Spectroscopy Techniques»* ,

La correzione della baseline risulta più critica rispetto al range precedente per due ragioni concorrenti. I picchi in questa regione sono più larghi e le loro code si estendono verso le finestre di fitting, riducendo il margine di sicurezza nella definizione delle regioni libere da segnale analitico. In secondo luogo, il fondo di fluorescenza residua presenta in alcuni punti della griglia una curvatura non lineare che la spline cubica non riesce a modellare con precisione sufficiente, introducendo un residuo sistematico che si propaga sulle aree integrate dei picchi. Questi fattori combinati determinano una minore robustezza del fitting rispetto alla regione 1000–1400 cm^{-1}.

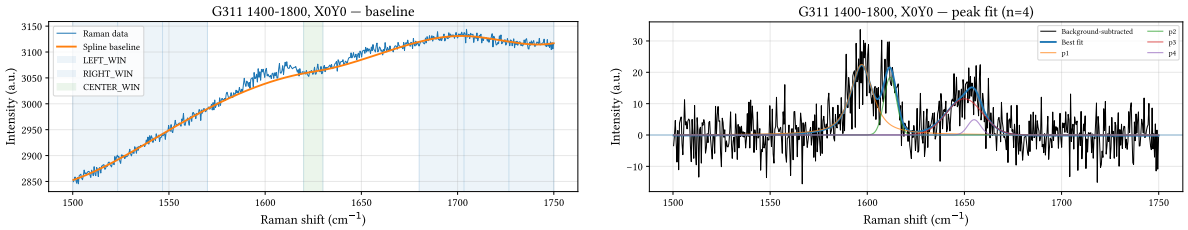


Figura 58 Esempio di elaborazione spettrale per il campione G306 nella regione 1400–1800 cm^{-1}, punto X0Y0 della griglia. A sinistra, correzione della baseline: la spline cubica (arancio) è costruita sulle tre finestre laterale sinistra, centrale e destra (blu e verde chiaro). A destra, spettro corretto con il risultato del fitting a quattro componenti pseudo-Voigt.

Come evidente dagli esempi riportati, il doppietto carbonilico 1644/1651 cm^{-1} risulta raramente ben risolto nelle condizioni sperimentali adottate. Il basso rapporto segnale-rumore, combinato con la ridotta separazione spettrale tra le due componenti e le difficoltà nella correzione della baseline descritte in precedenza, rende il fitting delle componenti p3 e p4 intrinsecamente inaffidabile per la maggior parte dei punti della griglia.

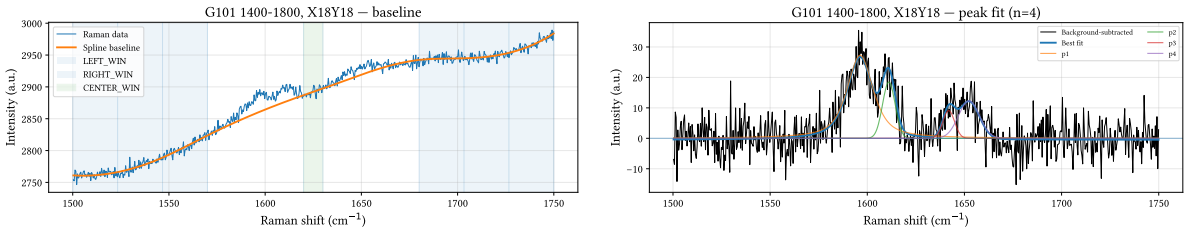


Figura 59 Esempio di elaborazione spettrale per il campione G101 nella regione 1400–1800 cm^{-1}, punto X18Y18 della griglia. A sinistra, correzione della baseline: la spline cubica (arancio) è costruita sulle tre finestre laterale sinistra, centrale e destra (blu e verde chiaro). A destra, spettro corretto con il risultato del fitting a quattro componenti pseudo-Voigt.

Le componenti p1 (1595 cm^{-1}) e p2 (1607 cm^{-1}), corrispondenti agli stiramenti aromatici ν(C=C), si presentano invece in modo sistematicamente ben risolto in tutti i campioni e su tutta la griglia.

Le mappe spaziali delle componenti p1 (1595 cm^{-1}) e p2 (1607 cm^{-1}) confermano la robustezza del fitting per entrambe le bande aromatiche in tutti i campioni considerati. La posizione del centro di p1 risulta stabile nell'intervallo 1591–1598 cm^{-1} con variazioni spaziali contenute, coerentemente con il suo ruolo di banda di riferimento relativamente insensibile all'ambiente strutturale. Analoga stabilità si osserva per p2, il cui centro si distribuisce nell'intervallo 1602–1612 cm^{-1} in modo omogeneo su tutta la griglia.

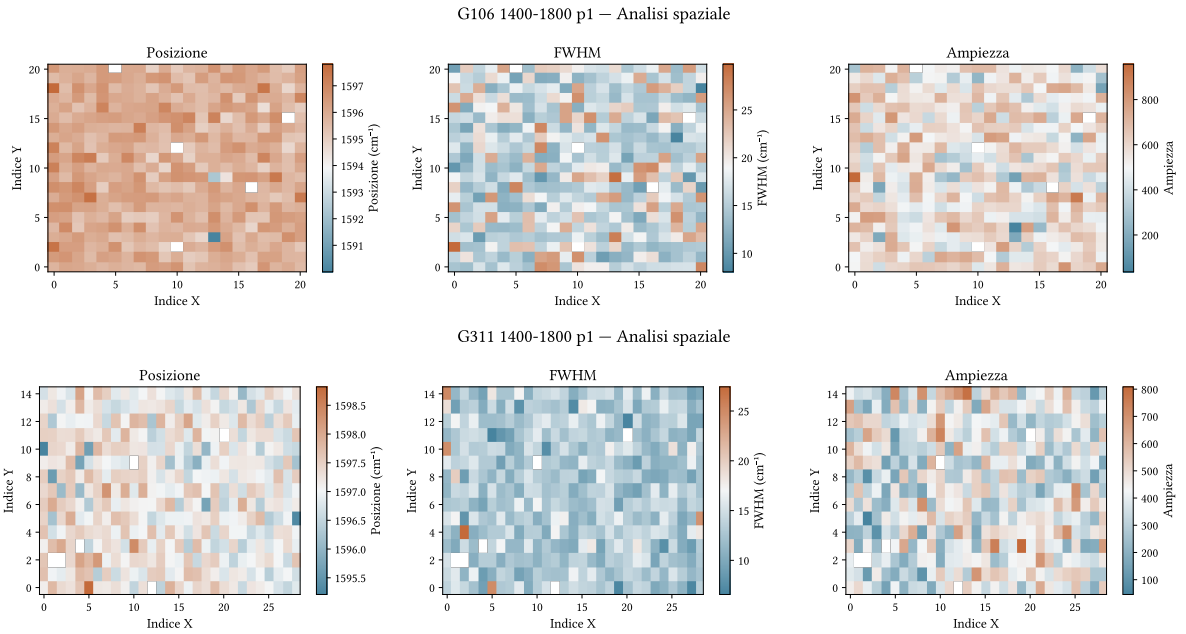


Figura 60 Analisi della componente p1 (1595 cm^{-1}, ν(C=C) banda aromatica di riferimento) per i campioni G106 (gruppo G1XX, riga superiore) e G311 (gruppo G3XX, riga inferiore). Per ciascun campione sono riportate le mappe 2D su griglia 21×21 della posizione del centro (sinistra), della FWHM (centro) e dell'ampiezza (destra).

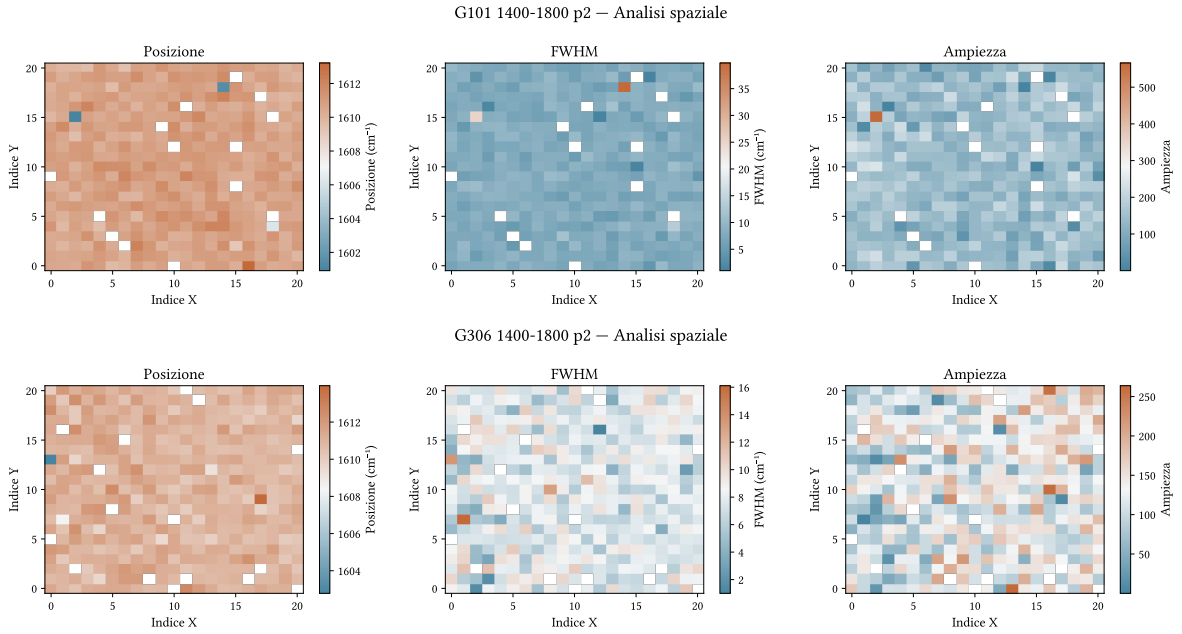


Figura 61 Analisi della componente p2 (1607 cm^{-1}, ν(C=C) spalla aromatica) per i campioni G101 (gruppo G1XX, riga superiore) e G306 (gruppo G3XX, riga inferiore). Per ciascun campione sono riportate le mappe 2D su griglia 21×21 della posizione del centro (sinistra), della FWHM (centro) e dell'ampiezza (destra). Le celle bianche corrispondono a punti per i quali il fitting non ha raggiunto la convergenza.

4.3.6 – Proxy Cristallinità

4.3.6.1 – Rapporto tra 1146/1595

La banda a 1146 cm^{-1} è studiata come proxy di cristallinità già dai lavori fondatori di Louden e Agbenyega et al. La sua intensità relativa rispetto alle bande aromatiche diminuisce all'aumentare della cristallinità. Doumeng et al. quantificano il rapporto I_{1146}/I_{1595} con coefficiente di correlazione $r \approxeq -0.83$[24].

[24] Occorre precisare che il valore di r = −0.83 riportato da Doumeng et Al. si riferisce all'intensità di picco e non all'area. Il confronto diretto con il coefficiente di correlazione letterale non è strettamente applicabile senza ulteriori considerazioni.

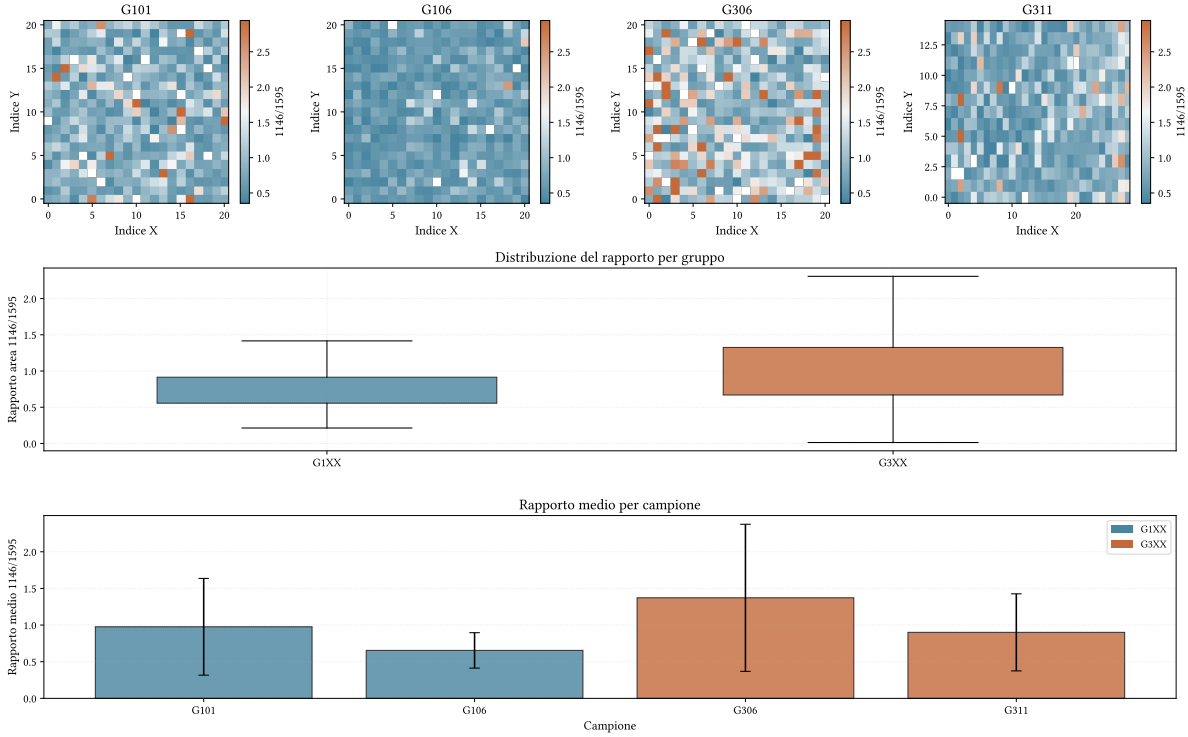


Figura 62 Analisi del rapporto di area A_{1146}/A_{1595} per i quattro campioni analizzati. Riga superiore: mappe 2D su griglia 21×21 per G101, G106 (gruppo G1XX, blu) e G306, G311 (gruppo G3XX, arancio). Al centro: distribuzione del rapporto per gruppo mediante boxplot; al basso: valore medio per campione con deviazione standard. Il rapporto A1146/1595 è un proxy inverso della cristallinità: valori più elevati corrispondono a minor contenuto di fase cristallina.

Il gruppo G1XX presenta un rapporto medio A1146/1595 pari a 0.81 ± 0.52, mentre il gruppo G3XX mostra un valore significativamente più elevato, pari a 1.13 ± 0.83. La differenza tra le distribuzioni dei due gruppi è significativa dal punto di vista statistico, come confermato dal test di Mann-Whitney ($p < 0.001$), che non richiede l'ipotesi di normalità delle distribuzioni.

La variabilità intra-gruppo è tuttavia considerevole in entrambi i casi, con deviazioni standard dello stesso ordine di grandezza del valor medio. Questa dispersione riflette sia l'eterogeneità microstrutturale reale indotta dal processo FFF, sia il carattere dicroico della banda a 1146 cm^{-1} documentato da Everall et al.[XXV], per cui l'intensità dipende dall'orientazione della polarizzazione del laser rispetto all'asse preferenziale delle catene polimeriche. Nei campioni FFF, dove l'estrusione attraverso l'ugello induce un'orientazione preferenziale lungo la direzione di deposizione, questo effetto può introdurre una variabilità

[XXV] Everall, N. et al. (1991) *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy «The Use of Polarised Fourier Transform Raman Spectroscopy in Morphological Studies of Uniaxially Oriented PEEK Fibres—Some Preliminary Results»* ,

sistematica nelle mappe spaziali che si sovrappone al contributo della cristallinità locale.

4.3.6.2 – Rapporto tra 1644/1651

I proxy basati su queste componenti, in particolare il rapporto A_{1644}/A_{1651} e lo spostamento S_{1651}, non possono essere considerati quantitativamente affidabili nelle condizioni attuali e non vengono pertanto utilizzati nell'analisi comparativa tra i gruppi.

4.3.6.3 – Rapporto tra 1607 e 1595

Il rapporto tra l'area integrata della spalla aromatica a 1607 cm^{-1} e quella della banda di riferimento a 1595 cm^{-1} costituisce il proxy Raman con la migliore correlazione tra quelli non dipendenti dal doppietto carbonilico. Doumeng et al.[XXVI] riportano per questo indicatore un coefficiente di correlazione r = 0.89 . Al contrario di A_{1146}/A_{1595}, si tratta di un proxy diretto: all'aumentare della cristallinità la spalla a 1607 cm^{-1} si intensifica rispetto alla banda principale, e il rapporto aumenta.

[XXVI] Doumeng, M. et al. (2021) *Polymer Testing «A Comparative Study of the Crystallinity of Polyetheretherketone by Using Density, DSC, XRD, And Raman Spectroscopy Techniques»* ,

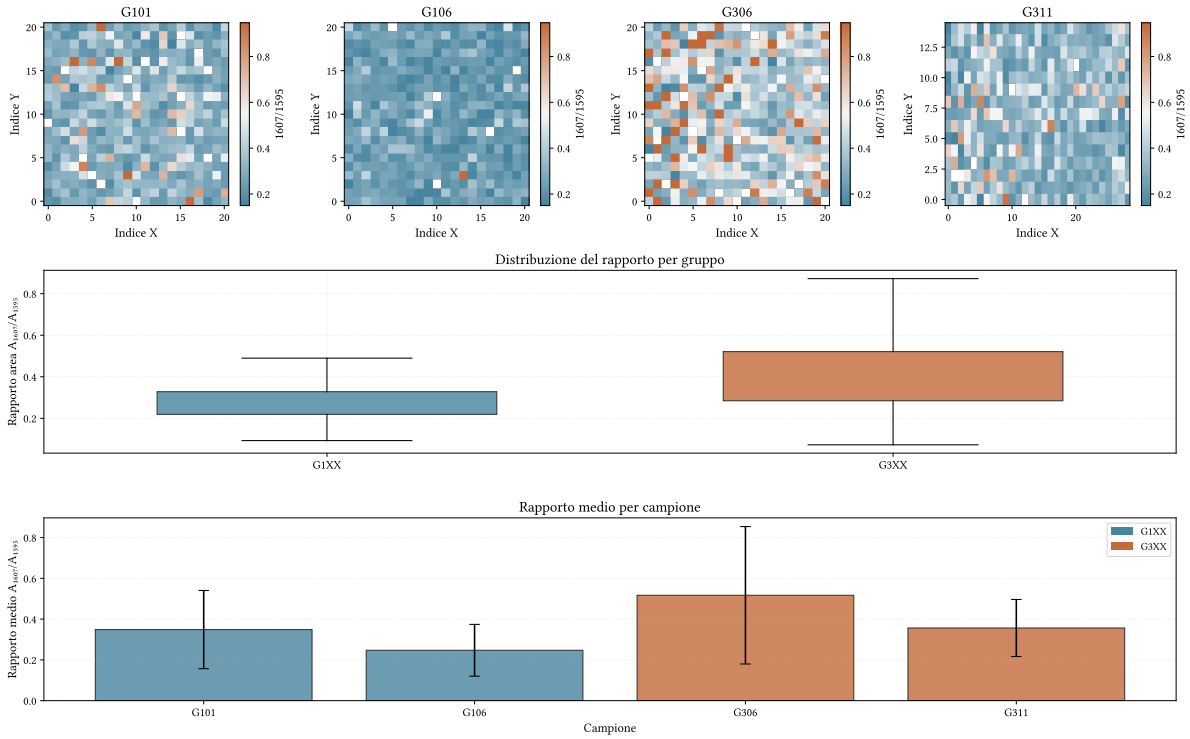


Figura 63 Analisi del rapporto di area A_{1607}/A_{1595} per i quattro campioni analizzati. Riga superiore: mappe 2D su griglia 21×21 per G101, G106 (gruppo G1XX, blu) e G306, G311 (gruppo G3XX, arancio); i valori più elevati indicano una maggiore intensità relativa della spalla aromatica a 1607 cm^{-1}. Al centro: distribuzione del rapporto per gruppo mediante boxplot. In basso: valore medio per campione con deviazione standard.

I risultati ottenuti mostrano tuttavia un andamento opposto a quello atteso sulla base di questa indicazione. Il gruppo G1XX presenta un rapporto medio A_{1607}/A_{1595} pari a 0.30 ± 0.17, inferiore al valore del gruppo G3XX, pari a 0.44 ± 0.27. La differenza tra le distribuzioni è altamente significativa dal punto di vista statistico (Mann-Whitney, $p < 0.001$).

Questo risultato suggerisce che il proxy A_{1607}/A_{1595}, calibrato su campioni processati convenzionalmente, non sia direttamente trasferibile ai campioni FFF nelle condizioni analizzate. Una possibile spiegazione risiede nell'orientazione molecolare preferenziale indotta dall'estrusione attraverso l'ugello: le bande aromatiche a 1595 e 1607 cm^{-1} presentano diversa risposta al dicroismo, e la loro intensità relativa può essere modulata dall'orientazione delle catene rispetto alla polarizzazione del laser in modo indipendente dalla cristallinità. La validità di questo proxy nei campioni FFF richiederebbe pertanto una verifica con acquisizioni polarizzate o su sezioni orientate in modo controllato.

4.3.6.4 – Confronto tra i proxy e coerenza interna

I due proxy affidabilmente estraibili nelle condizioni sperimentali adottate, A_{1146}/A_{1595} A_{1607}/A_{1595}, mostrano un andamento inter-gruppo discordante che richiede una discussione congiunta.

Il proxy A_{1146}/A_{1595} restituisce per il gruppo G1XX un valore medio inferiore rispetto al gruppo G3XX (0.81 contro 1.13), coerentemente con l'attribuzione di una maggiore cristallinità al gruppo G1XX sulla base delle condizioni di processazione. Poiché si tratta di un proxy inverso, valori inferiori corrispondono a un maggiore ordine strutturale, e il risultato è pertanto internamente consistente con le aspettative derivanti dalla letteratura e dal confronto XRD.

Il proxy A_{1607}/A_{1595} mostra invece la medesima direzione della differenza inter-gruppo, G1XX presenta valori inferiori a G3XX, ma questa circostanza è in contraddizione con il comportamento atteso per un proxy diretto, per il quale una maggiore cristallinità dovrebbe produrre valori più elevati. I due proxy concordano nel rilevare una differenza statisticamente significativa tra G1XX e G3XX, ma divergono nell'interpretazione della sua direzione rispetto alla cristallinità.

L'interpretazione di questa discordanza è tuttavia limitata da due fattori metodologici fondamentali. In primo luogo, il numero di campioni analizzati per gruppo è insufficiente per discriminare tra un effetto sistematico legato alla cristallinità e una variabilità casuale inter-campione. In secondo luogo, l'assenza di campioni di riferimento a cristallinità nota — prodotti con lo stesso processo FFF e caratterizzati con una tecnica primaria — impedisce qualsiasi calibrazione dei proxy nelle condizioni sperimentali adottate. Non è pertanto possibile stabilire se l'andamento osservato rifletta una proprietà reale del sistema o un artefatto legato alle condizioni di misura. I risultati Raman devono quindi essere considerati indicativi e non conclusivi.

4.3.7 – Conclusioni

L'analisi micro-Raman ha permesso di esplorare la distribuzione spaziale della risposta spettroscopica correlata alla cristallinità su scala millimetrica, mediante mappatura sistematica su griglia 21×21 per ciascun campione. I risultati confermano la fattibilità tecnica

dell'approccio sulle tipologie di campione analizzate, pur evidenziando limitazioni sperimentali che condizionano l'interpretazione quantitativa.

Per il primo intervallo spettrale, centrato sulla banda a 1146 cm^{-1}, il fitting pseudo-Voigt ha raggiunto convergenza completa su tutti i campioni, con stabilità dei parametri estratti indipendente dalla qualità locale della correzione di baseline. Il proxy A_{1146}/A_{1595}, proxy inverso della cristallinità, restituisce per il gruppo G1XX un valore medio inferiore rispetto al gruppo G3XX (0.81 contro 1.13), coerente con l'attribuzione di una maggiore cristallinità al gruppo ad alta temperatura di stampa. La differenza è statisticamente significativa (Mann-Whitney, $p < 0.001$), sebbene la variabilità intra-gruppo sia considerevole, con deviazioni standard dello stesso ordine di grandezza del valor medio.

Per il secondo intervallo spettrale, il proxy A_{1607}/A_{1595}, che in letteratura presenta la migliore correlazione con la cristallinità tra gli indicatori basati sulle bande aromatiche, mostra un andamento intergruppo opposto alle attese. Questo risultato suggerisce che il proxy, calibrato su campioni processati convenzionalmente, non sia direttamente trasferibile ai campioni FFF nelle condizioni analizzate. I proxy basati sul doppietto carbonilico a 1644/1651 cm^{-1} non sono risultati estraibili in modo affidabile per la maggior parte dei punti della griglia, a causa del basso rapporto segnale-rumore e della ridotta separazione spettrale tra le componenti nelle condizioni sperimentali adottate.

L'interpretazione complessiva dei risultati Raman è limitata da due fattori metodologici fondamentali. Il numero di campioni analizzati per gruppo è insufficiente per discriminare con certezza tra effetti sistematici legati alla cristallinità e variabilità casuale inter-campione. L'assenza di campioni di riferimento FFF a cristallinità nota, caratterizzati mediante tecnica primaria, impedisce qualsiasi calibrazione dei proxy nelle condizioni sperimentali specifiche. I risultati devono pertanto essere considerati indicativi e non conclusivi sul piano quantitativo, pur confermando qualitativamente la differenza microstrutturale tra i gruppi G1XX e G3XX.

4.4 – Conclusioni

Il presente lavoro si proponeva tre obiettivi distinti:

(i) quantificare l'effetto del profilo termico di stampa sul grado di cristallinità del PEEK mediante XRD;

(ii) investigare il comportamento del composito PEEK-CF prodotto via FFF;

(iii) esplorare le potenzialità della micro-spettroscopia Raman come strumento di mappatura spaziale della microstruttura cristallina.

Il primo obiettivo è stato raggiunto. L'analisi XRD ha dimostrato che le condizioni termiche di processo esercitano un effetto significativo e misurabile sulla cristallinità del PEEK: i campioni prodotti con profilo ad alta temperatura di estrusione (G1XX) presentano un grado di cristallinità medio di 25.22 ± 1.11%, superiore di circa 5 punti percentuali rispetto ai campioni prodotti a temperatura inferiore (G3XX, 20.83 ± 1.09%). La differenza è statisticamente robusta e coerente con i meccanismi di cristallizzazione del PEEK documentati in letteratura, confermando che il controllo del profilo termico rappresenta una leva efficace per modulare la microstruttura dei manufatti FFF.

Il secondo obiettivo è stato parimenti raggiunto. I campioni PEEK-CF del gruppo G4XX presentano il grado di cristallinità più elevato tra i tre gruppi analizzati (27.29 ± 2.28%), compatibile con l'azione nucleante eterogenea delle fibre di carbonio sulla matrice polimerica. L'estensione della metodologia di analisi a questo sistema composito ha richiesto adattamenti specifici del modello di fitting, in particolare la gestione esplicita del contributo diffrattivo delle fibre, che costituisce di per sé un risultato metodologico trasferibile ad altri sistemi compositi a matrice semicristallina.

Il terzo obiettivo è stato raggiunto solo parzialmente. La pipeline di elaborazione sviluppata ha consentito il trattamento sistematico di oltre tremila spettri per intervallo e la generazione di mappe spaziali della risposta spettroscopica, dimostrando la fattibilità tecnica dell'approccio su campioni FFF. Il proxy A_{1146}/A_{1595} ha confermato qualitativamente la differenza microstrutturale tra G1XX e G3XX in accordo con i risultati XRD. Le limitazioni sperimentali emerse quali fluorescenza, basso rapporto segnale-rumore, hanno impedito l'utilizzo quantitativo affidabile della maggior parte dei proxy di cristallinità proposti in letteratura per campioni processati convenzionalmente.
Le potenzialità della tecnica come strumento di controllo qualità non distruttivo rimangono concrete, ma la loro realizzazione richiede una fase di calibrazione specifica su campioni FFF a cristallinità nota e un'ottimizzazione strumentale mirata, delineate nel capitolo dedicato agli sviluppi futuri.

Nel complesso, il lavoro ha prodotto risultati sperimentali coerenti tra le due tecniche e ha sviluppato una metodologia di analisi XRD auto-

matizzata e documentata che rappresenta un contributo riutilizzabile per studi futuri di polimeri semicristallini prodotti mediante manifattura additiva. Le limitazioni identificate non inficiano la validità delle conclusioni principali, ma circoscrivono con precisione i confini entro cui i risultati possono essere interpretati.

4.4.1 – Sviluppi futuri

I risultati ottenuti delineano con sufficiente chiarezza le direzioni in cui la metodologia sviluppata può essere estesa e consolidata.

Per quanto riguarda l'analisi XRD, la principale limitazione identificata risiede nell'impossibilità di separare il contributo della cristallinità da quello dell'orientazione preferenziale in geometria Bragg-Brentano. Un approccio diretto per aggirare questo problema consiste nella macinazione meccanica di una porzione dei campioni fino a ottenere una polvere isotropa, sulla quale eseguire la misura XRD in assenza di texture cristallografica[25].

[25] Risulta da verificare sperimentalmente l'efficacia della procedura. Lo stress generato dal processo di macinazione potrebbe indurre variazioni delle caratteristiche d'interesse del materiale. La macinazione a bassa temperatura potrebbe risultare l'approccio piú efficace.

Il confronto tra i valori di cristallinità ottenuti sul campione massivo e sulla polvere corrispondente permetterebbe di stimare quantitativamente l'entità della distorsione introdotta dall'orientazione preferenziale e di correggere le stime apparenti ottenute sui campioni FFF intatti. Questa procedura, relativamente semplice dal punto di vista operativo, fornirebbe un ancoraggio sperimentale fondamentale per l'interpretazione dei dati attuali[26]

[26] La costruzione di una retta di calibrazione permetterebbe di ottenere dei valori numerici da confrontare con altre tecniche di riferimento.

Per l'analisi micro-Raman, due sviluppi appaiono prioritari. In primo luogo, l'aumento del numero di campioni per gruppo, idealmente accompagnato dalla disponibilità di campioni di riferimento a cristallinità nota caratterizzati mediante tecnica primaria, è il prerequisito indispensabile per qualsiasi interpretazione quantitativa dei proxy.

In secondo luogo, la risoluzione del doppietto carbonilico a 1644/1651 cm^{-1} potrebbe essere migliorata attraverso la variazione sistematica dei parametri di acquisizione, in particolare la riduzione del passo di acquisizione spettrale, l'aumento del tempo di integrazione e l'utilizzo di reticoli a maggiore dispersione, oppure attraverso la sostituzione della sorgente con un laser di eccitazione a lunghezza d'onda diversa che riduca il contributo di fluorescenza.

Entrambe le strade richiedono ottimizzazione strumentale preliminare, ma l'indicatore S1651, lo shift del carbonile amorfo, presenta in letteratura il coefficiente di correlazione più elevato con la cristallinità e rappresenta pertanto il target metodologico più promettente.

Trasversale a entrambe le tecniche sono evidenti una serie di necessitá che vengono riportate di seguito.
É di fondamentale importanza verificare l'utilizzo di altre tecniche complementari per valutare la qualitá dei risultati ottenuti e sviluppare un confronto completo. In particolare, DSC e specialmente misure di densitá[27] renderebbero possibile un confronto sistematico.
Ampliare lo spazio dei parametri di processo esplorati. Lo studio

[27] Per poter procedere con misure di densitá come riferimento é necessario disaccoppiare il contributo di microvuoti, questo sarebbe possibile per confronto di campioni standard ottenuti da *injection molding*

attuale confronta due condizioni termiche estreme per il PEEK puro e una singola condizione per il PEEK-CF.
Un'attività sperimentale sistematica che vari in modo controllato parametri fondamentali come la temperatura di ugello, la temperatura dell'heater ausiliario, la velocità di deposizione e la geometria del campione consentirebbe di costruire una correlazione quantitativa tra parametri di processo e microstruttura cristallina, obiettivo di rilevante interesse sia scientifico che applicativo.

In questo contesto, l'esecuzione di misure in situ durante cicli di riscaldamento e raffreddamento controllati rappresenta una prospettiva particolarmente promettente, sebbene con implicazioni strumentali molto diverse per le due tecniche. La micro-spettroscopia Raman si presta in modo relativamente diretto a questo tipo di esperimento, grazie alla possibilità di integrare stadi termici riscaldati nel setup ottico senza modifiche sostanziali alla configurazione di acquisizione, consentendo il monitoraggio continuo dell'evoluzione spettrale durante la cristallizzazione. Per l'analisi XRD, la risposta in tempo reale durante cicli termici rapidi richiederebbe il ricorso alla luce di sincrotrone, la cui elevata brillanza e il cui flusso di fotoni consentono tempi di acquisizione nell'ordine del millisecondo, incompatibili con le sorgenti da laboratorio convenzionali. Entrambe le strade fornirebbero una comprensione meccanicistica della cinetica di cristallizzazione del PEEK in condizioni analoghe a quelle della manifattura additiva, informazione che le misure post-processo non possono offrire.

Bibliografia

[1] M. Doumeng *et al.*, «A Comparative Study of the Crystallinity of Polyetheretherketone by Using Density, DSC, XRD, and Raman Spectroscopy Techniques», *Polymer Testing*, vol. 93, p. 106878, gen. 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106878.

[2] P. Dawson e D. Blundell, «X-Ray Data for Poly(Aryl Ether Ketones)», *Polymer*, vol. 21, fasc. 5, pp. 577–578, mag. 1980, doi: 10.1016/0032-3861(80)90228-1.

[3] N. T. Wakelyn, «PEEK», *Polymer Communications*, vol. 306, p. 25, 1984.

[4] Shimizu Takeshi, Kikutani Jiro, e Yutaka Ookoshi, «THE CRYSTAL STRUCTURE AND THE REFRACTIVE INDEX OF DRAWN AND ANNEALED POLY(ETHER-ETHER-KETONE) (PEEK) FIBERS», vol. 41, 1985.

[5] S. Kumar, D. P. Anderson, e W. Adams, «Crystallization and Morphology of Poly(Aryl-Ether-Ether-Ketone)», *Polymer*, vol. 27, fasc. 3, pp. 329–336, mar. 1986, doi: 10.1016/0032-3861(86)90145-X.

[6] A. Fratini, E. Cross, R. Whitaker, e W. Adams, «Refinement of the Structure of PEEK Fibre in an Orthorhombic Unit Cell», *Polymer*, vol. 27, fasc. 6, pp. 861–865, giu. 1986, doi: 10.1016/0032-3861(86)90295-8.

[7] A. M. Jonas, T. P. Russell, e D. Y. Yoon, «Synchrotron X-ray Scattering Studies of Crystallization of Poly(Ether-Ether-Ketone) from the Glass and Structural Changes during Subsequent Heating-Cooling Processes», *Macromolecules*, vol. 28, fasc. 25, pp. 8491–8503, dic. 1995, doi: 10.1021/ma00129a005.

[8] X. L. Ji, X. F. Qiu, W. J. Zhang, Z. S. Mo, H. F. Zhang, e Z. W. Wu, «Variation in Unit Cell Parameters with Crystallization Temperature in Poly(Ether Diphenyl Ether Ketone)», *Polymer Journal*, vol. 30, fasc. 7, pp. 601–603, lug. 1998, doi: 10.1295/polymj.30.601.

[9] W. A. Pisani *et al.*, «Multiscale Modeling of PEEK Using Reactive Molecular Dynamics Modeling and Micromechanics», *Polymer*, vol. 163, pp. 96–105, feb. 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2018.12.052.

[10] L. Jin, J. Ball, T. Bremner, e H.-J. Sue, «Crystallization Behavior and Morphological Characterization of Poly(Ether Ether Ketone)», *Polymer*, vol. 55, fasc. 20, pp. 5255–5265, set. 2014, doi: 10.1016/j.polymer.2014.08.045.

[11] H. Li, J. Yang, F. Tian, X. Li, e S. Dong, «Study on the Microstructure of Polyether Ether Ketone Films Irradiated with 170 keV Protons by Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS) Technology», *Polymers*, vol. 12, fasc. 11, p. 2717, nov. 2020, doi: 10.3390/polym12112717.

[12] I. C. Madsen, N. V. Y. Scarlett, e A. Kern, «Description and Survey of Methodologies for the Determination of Amorphous Content via X-ray Powder Diffraction», *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 226, fasc. 12, pp. 944–955, dic. 2011, doi: 10.1524/zkri.2011.1437.

[13] Louden, JD, «Crystallinity in Poly (Aryl-Ether Ketone) Films Studied by Raman Spectroscopy», *Polymer communications (Guildford)*, vol. 27, 1986.

[14] J. Agbenyega *et al.*, «Applications of Fourier Transform Raman Spectroscopy in the Synthetic Polymer Field», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 46, fasc. 2, pp. 197–216, gen. 1990, doi: 10.1016/0584-8539(90)80090-L.

[15] N. Everall, J. Lumsdon, J. Chalmers, e N. Mason, «The Use of Polarised Fourier Transform Raman Spectroscopy in Morphological Studies of Uniaxially Oriented PEEK Fibres—Some Preliminary Results», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 47, fasc. 9–10, pp. 1305–1311, gen. 1991, doi: 10.1016/0584-8539(91)80220-D.

[16] G. Ellis, M. Naffakh, C. Marco, e P. Hendra, «Fourier Transform Raman Spectroscopy in the Study of Technological Polymers Part 1: Poly(Aryl Ether Ketones), Their Composites and Blends», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 53, fasc. 13, pp. 2279–2294, nov. 1997, doi: 10.1016/S1386-1425(97)00168-6.

[17] Y. Lin, E. Bilotti, C. W. Bastiaansen, e T. Peijs, «Transparent Semicrystalline Polymeric Materials and Their Nanocomposites: A Review», *Polymer Engineering & Science*, vol. 60, fasc. 10, pp. 2351–2376, ott. 2020, doi: 10.1002/pen.25489.