

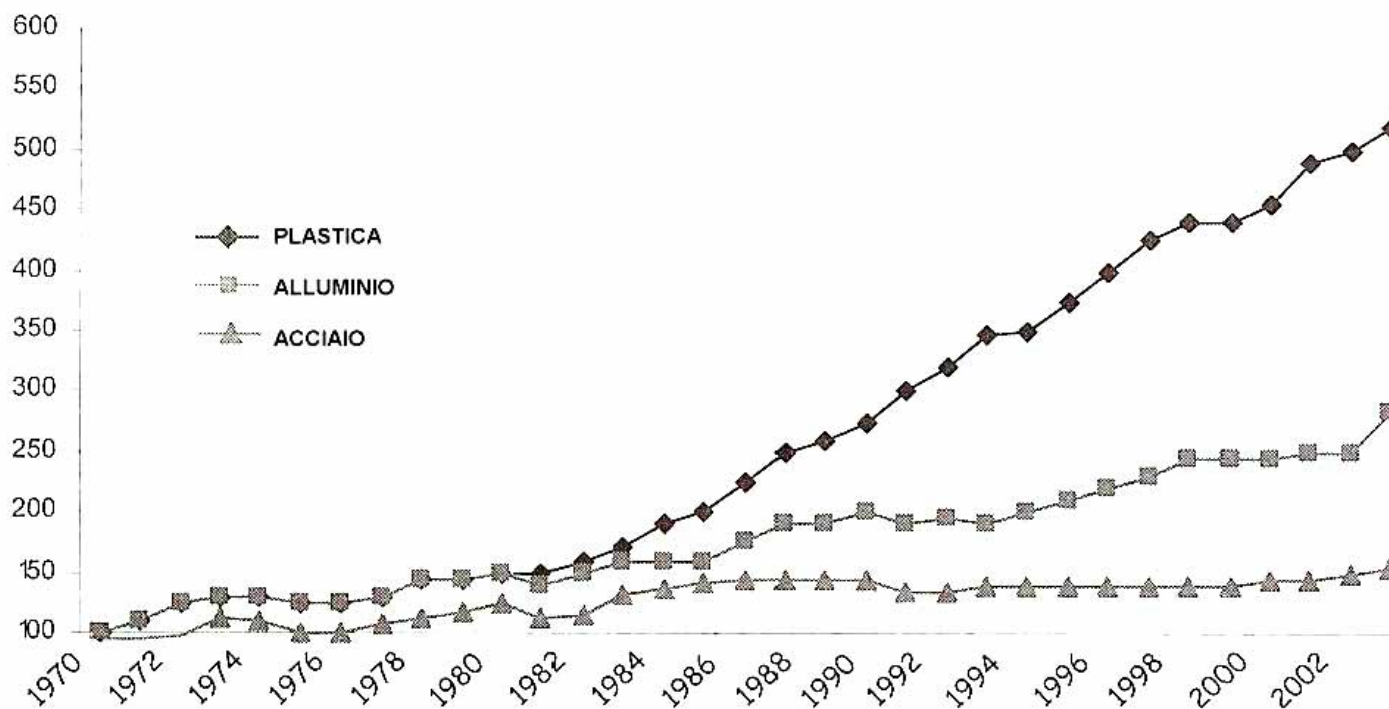
Giornata di disseminazione dei progetti CIVEN
3 Luglio 2009

**Sistemi polimerici trifasici ad incrementate
proprietà meccaniche**

Relatore: *Dr. Andrea Brunetin*
brunetin@civen.org

L'evoluzione dei materiali termoplastici

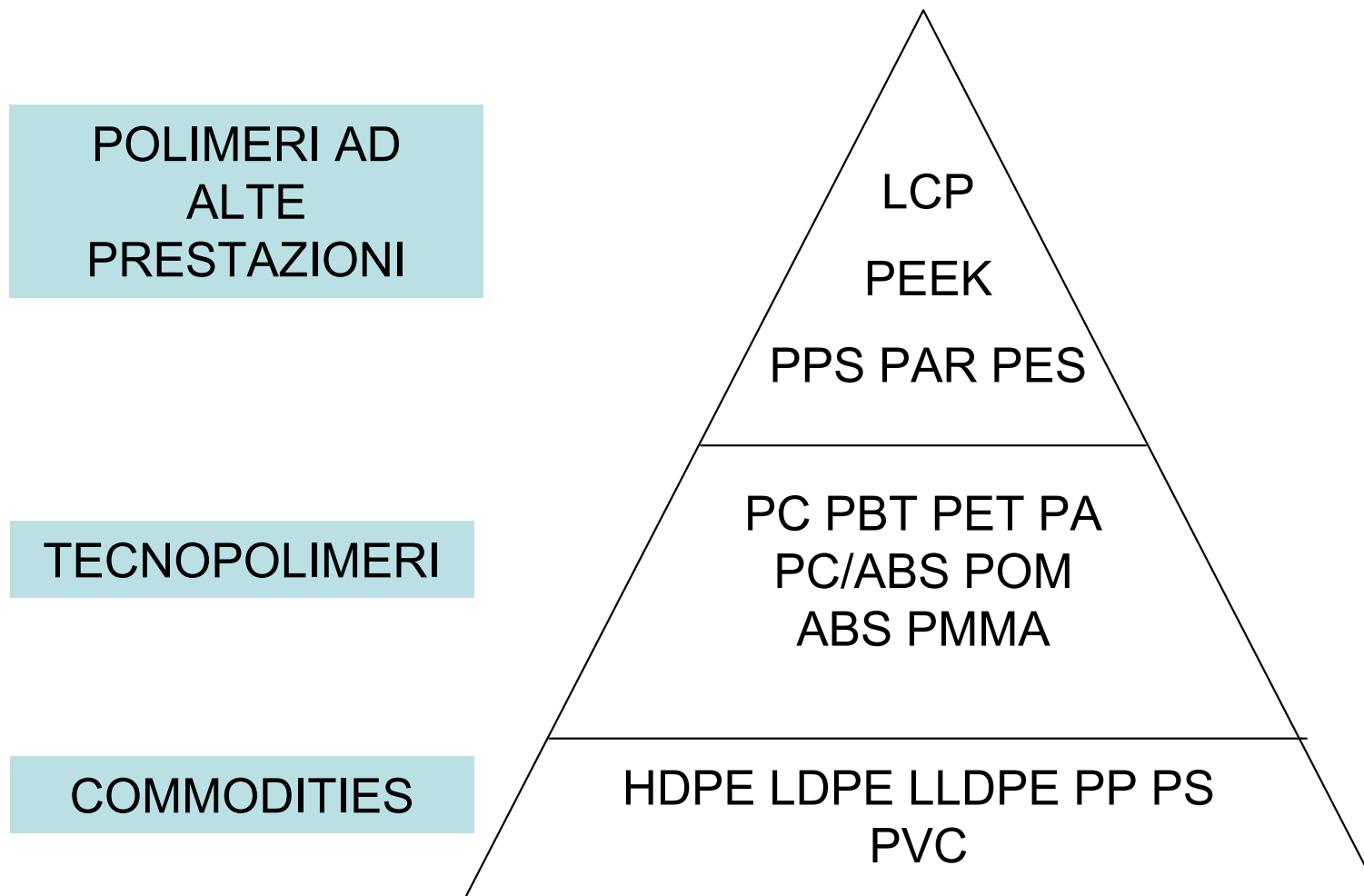
L'AVANZATA DELLE MATERIE PLASTICHE



CONSUMO DI PLASTICA, ALLUMINIO, ACCIAIO DAL 1970 AL 2003
(ARBITRARIAMENTE 100 AL 1970)

Fonte: M. Galimberti, ATTI AIM, 2006, 1

L'evoluzione dei materiali termoplasti



L'evoluzione dei materiali termoplasti

...un passo indietro: "la futurologia"

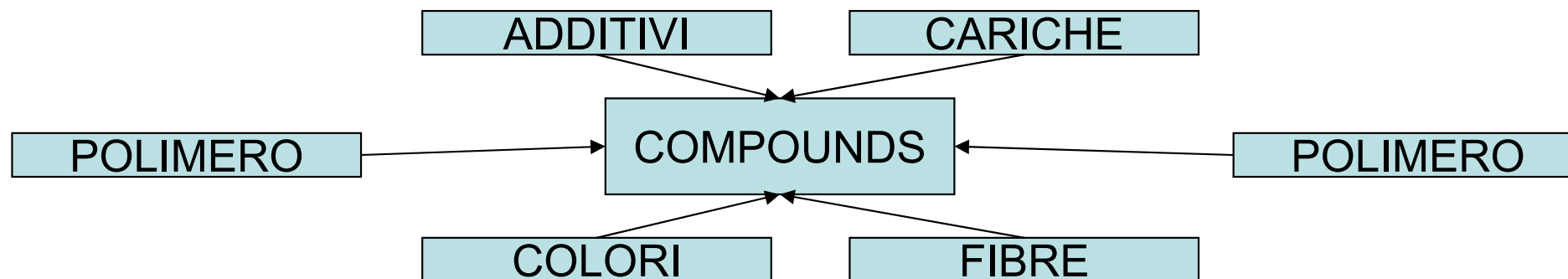
CLASSE DI POLIMERI	1975 CONSUMI %	1995 PREVISIONI %	2003 CONSUMI %
POLIMERI AD ALTE PRESTAZIONI	>1	30	0,15
TECNOPOLIMERI	14	44	4
COMMODITIES	86	25	96

Fonte: M. Galimberti, ATTI AIM, 2006, 1

L'evoluzione dei materiali termoplasti

IL COMPOUNDING

- MIGLIORARE LE PROPRIETA' DI UNO O PIU' POLIMERI DI PARTENZA
- PREFERENDO POLIMERI CARATTERIZZATI DA BASSI COSTI E AMPI VOLUMI
- AUMENTANDO IL VALORE AGGIUNTO RISPETTO AI POLIMERI IMPIEGATI
- OTTENENDO UN MATERIALE IL PIU' POSSIBILE VICINO ALLA PRESTAZIONE FINALE



I Materiali termoplasti rinforzati nell'automotive

In Nord America:

- 1,8 milioni di ton di minerali usati nel settore della plastica (2006)
- Il 25% impiegato in applicazioni nell'automotive

CARICA/FIBRA	MATRICE	TIPICHE PERCENTUALI DI UTILIZZO
CALCIO CARBONATO	PP, PE, PVC	10-40
TALCO	PP	20
CAOLINO	PA	20-40
WOLLASTONITE	PA PBT	10-40
FIBRA VETRO	PP PBT PA	10-35

Fonte: *Plastics, Additives & Compounding*, Aprile 2006, 30

I nanocompositi termoplastici nell'automotive

Nanocompositi a base di silicati a strati

A bassi dosaggi (max 10%):

- incremento temperatura di deflessione (HDT)
- incremento proprietà barriera ai vapori
- incremento proprietà meccaniche

LG Chem: SERBATOIO CARBURANTE



Maserati (sito): COPRI MOTORE

Il progetto in Civen

PRODUZIONE DI UN SISTEMA CON CARICA IBRIDA
E VERIFICA DELLE PROPRIETA' MECCANICHE

POLIPROPILENE

FIBRA VETRO (10%)

SILICATI A STRATI (10%)

VS

POLIPROPILENE

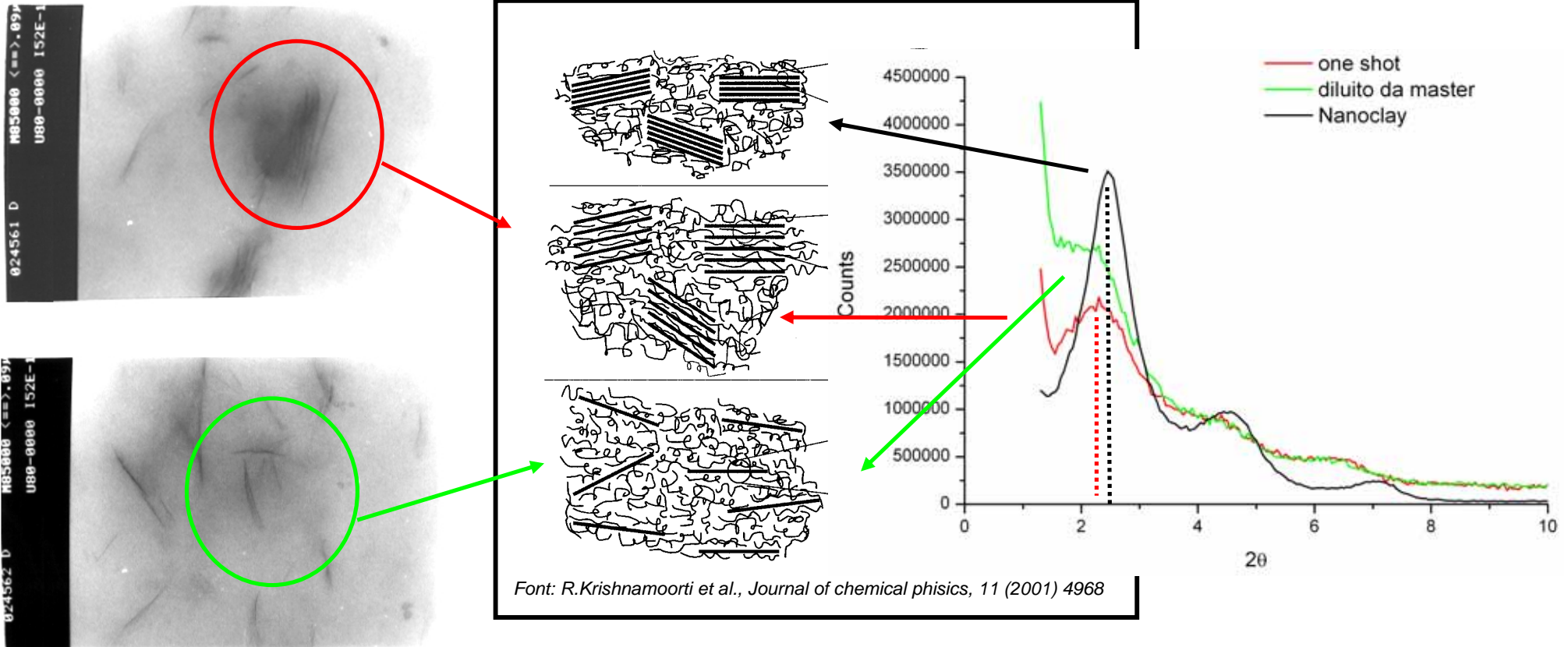
FIBRA VETRO (20%)

NANOCOMPOSITI: I SILICATI A STRATI

MORFOLOGIA DELLA DISPERSIONE DEI SILICATI A STRATI

TEM

WAXS



I Materiali

POLIPROPILENE: omopolimero grado iniezione

Proprietà	Metodo	Valore tipico
Densità (kg/m ³)	ISO 1183	908
Melt Flow Rate 230 ° C/2,16Kg (g/10')	ISO 1133	8
Tensile modulus (MPa)	ISO 527-2	1500
Tensile strength (MPa)	ISO 527-2	33.5
Elongation at break (%)	ISO 527-2	9



COMPATIBILIZZANTI: poliolefine modificate con anidride maleica

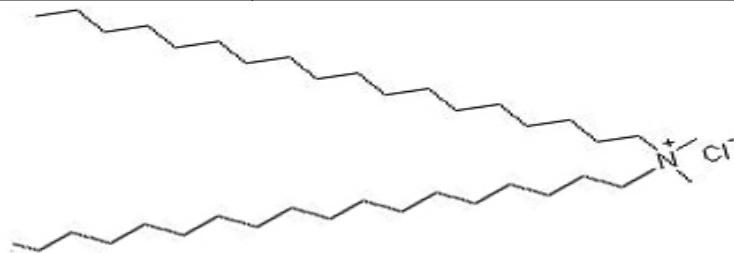
Proprietà	Compatibilizzante 1	Compatibilizzante 2
Composizione	PP-g-MA cop	PP-g-MA omo
Contenuto in MA	alto	medio
Forma fisica	pellets	pellets
Melt Flow Rate 190 ° C/2,16Kg (g/10')	102	120
Densità a 23 ° C (g/cm ³)	0,94	-
Temperatura di fusione (° C)	160	162



I Materiali

NANOCARICA: montmorillonite organo modificata

Proprietà	NC1	NC2
Perdita alla Calcinazione (wt%)	36-38	40-45
Granulometria a secco (μm)	7-9 (medio)	7-9 (medio)
Densità apparente (g/cm^3)	0,45	0,45
Modificante	Dimetil dialchil(C14-C18) ammonio cloruro	



FIBRA VETRO: fibra corta di Vetro E

Lunghezza originale (mm)	4,5
Diametro medio (μm)	13
Promotore adesione	Ammino-silano



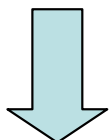
CONDIZIONI DI PROCESSO

CONDIZIONI IDEALI PER LA COMPOUNDAZIONE

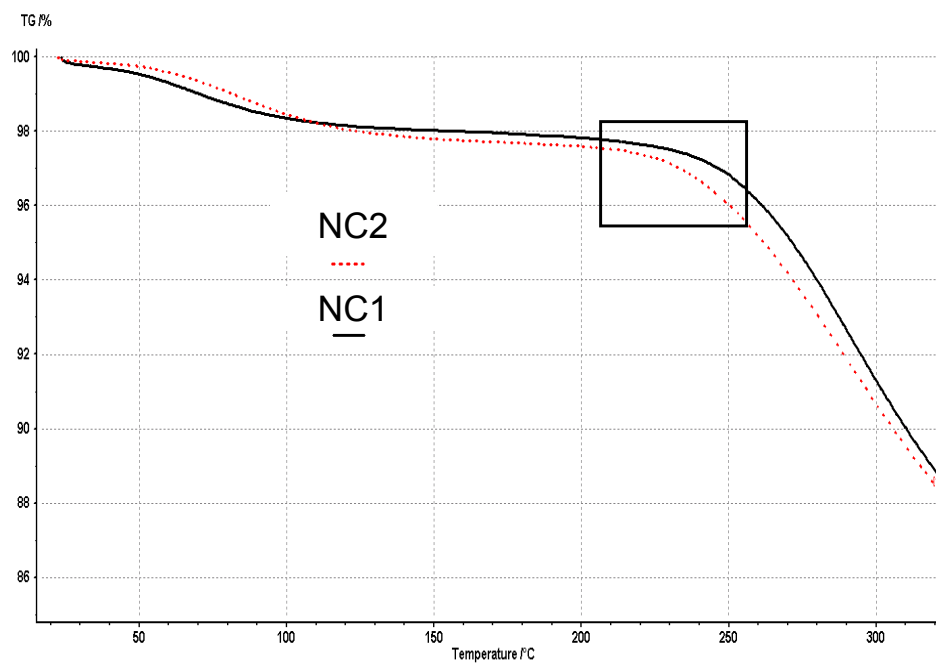
DISPERSIONE
NANOCARICA



DISPERSIONE
FIBRA VETRO



Termogramma NC1 e NC2 (20ml/min N2, 10°C/min)



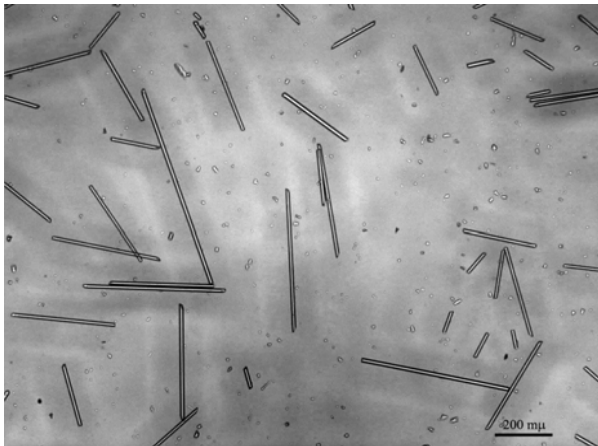
CONDIZIONI DI PROCESSO

CONDIZIONI IDEALI PER LA COMPOUNDAZIONE

DISPERSIONE
NANOCARICA

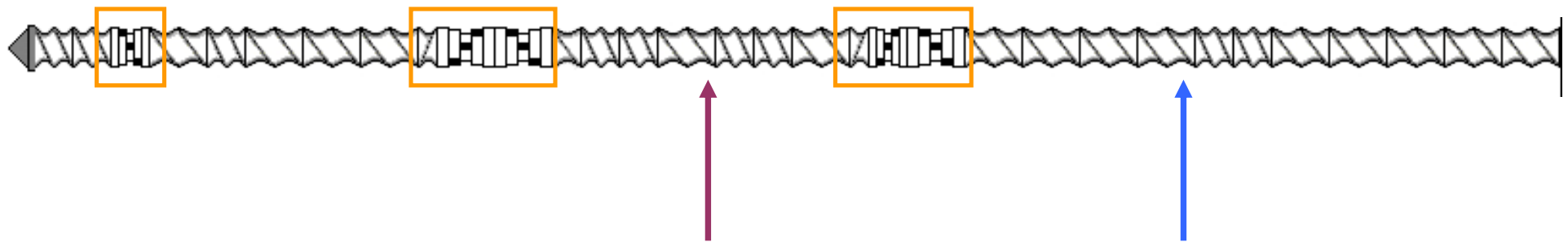
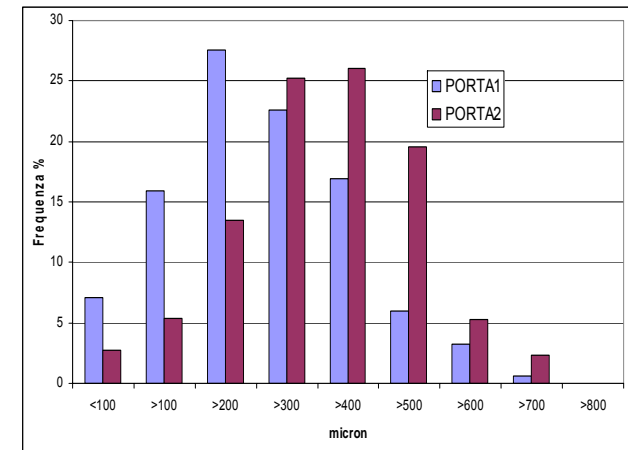


DISPERSIONE
FIBRA VETRO



PROFILO DI
TEMPERATURA

PROFILO VITE



CONDIZIONI DI PROCESSO

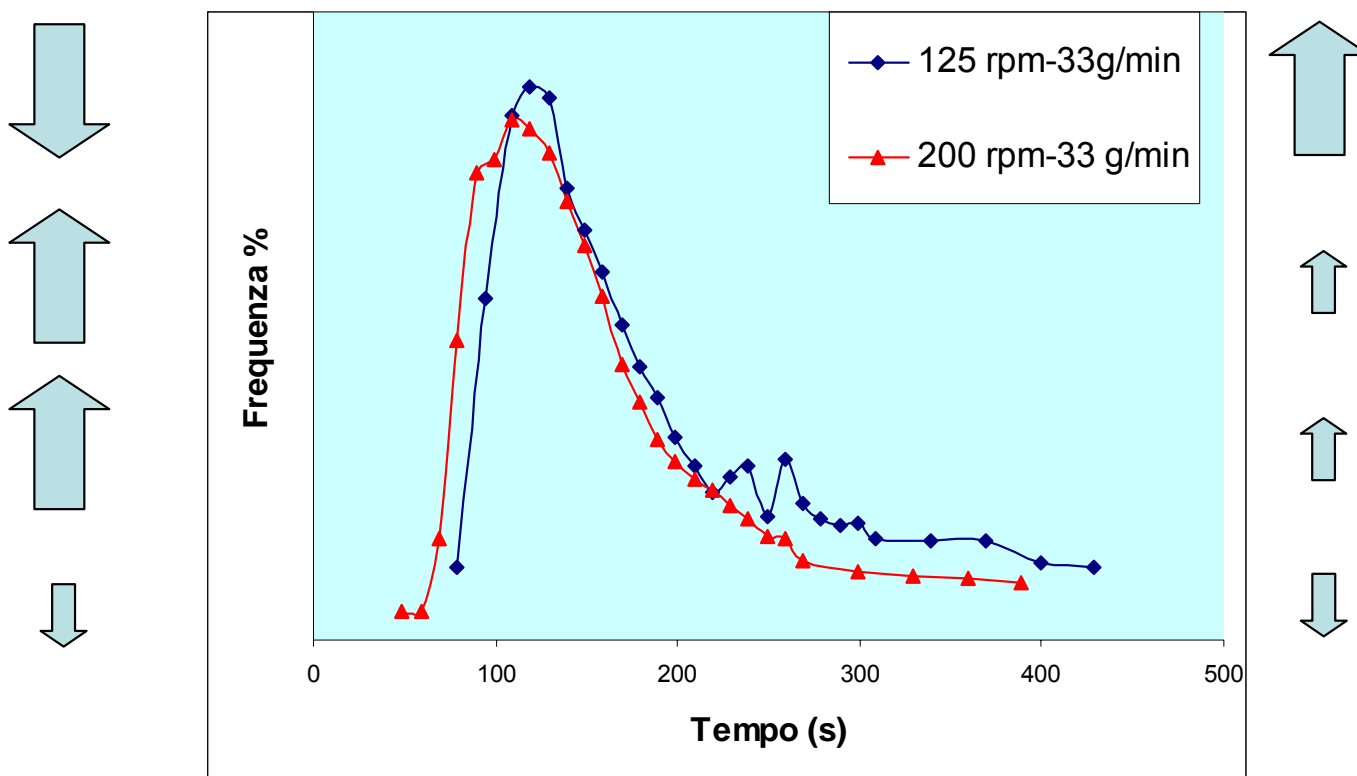
CONDIZIONI IDEALI PER LA COMPOUNDAZIONE

DISPERSIONE
NANOCARICA



DISPERSIONE
FIBRA VETRO

DISTRIBUZIONE TEMPO DI RESIDENZA



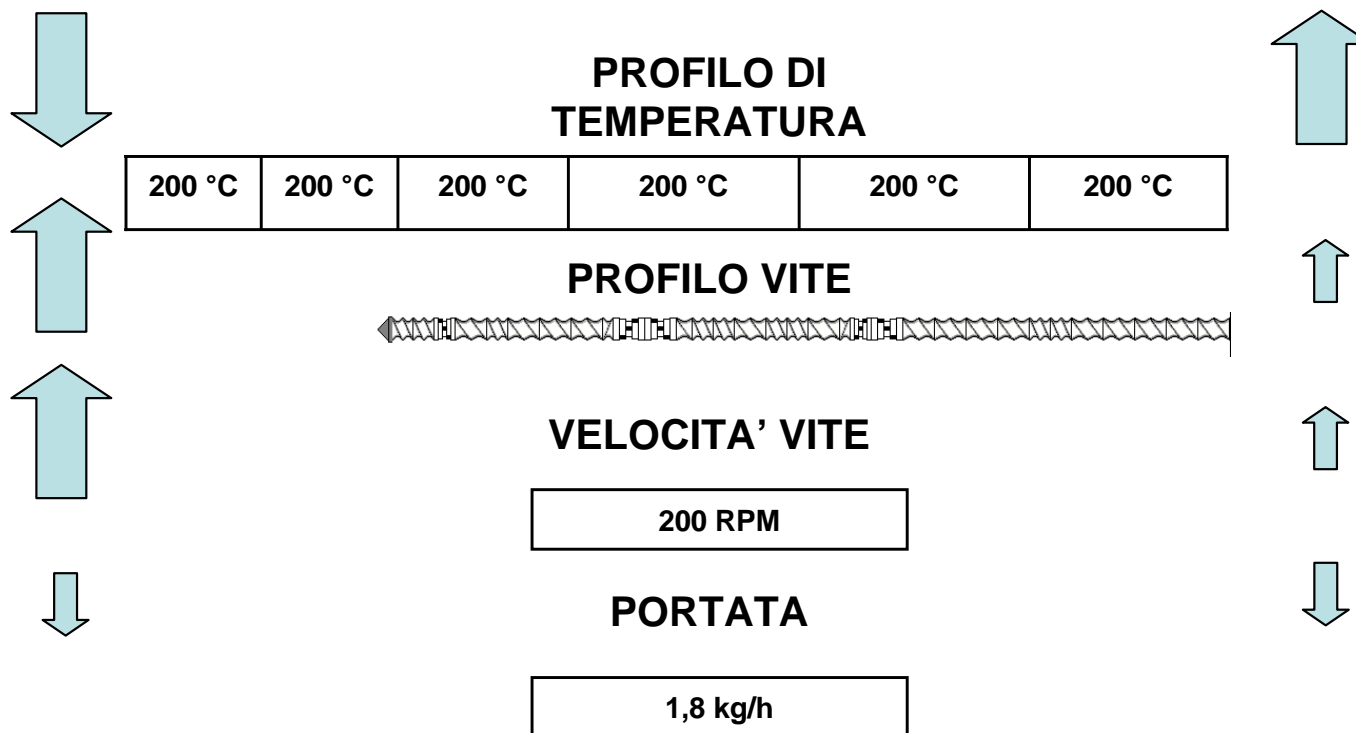
CONDIZIONI DI PROCESSO

CONDIZIONI IDEALI PER LA COMPOUNDAZIONE

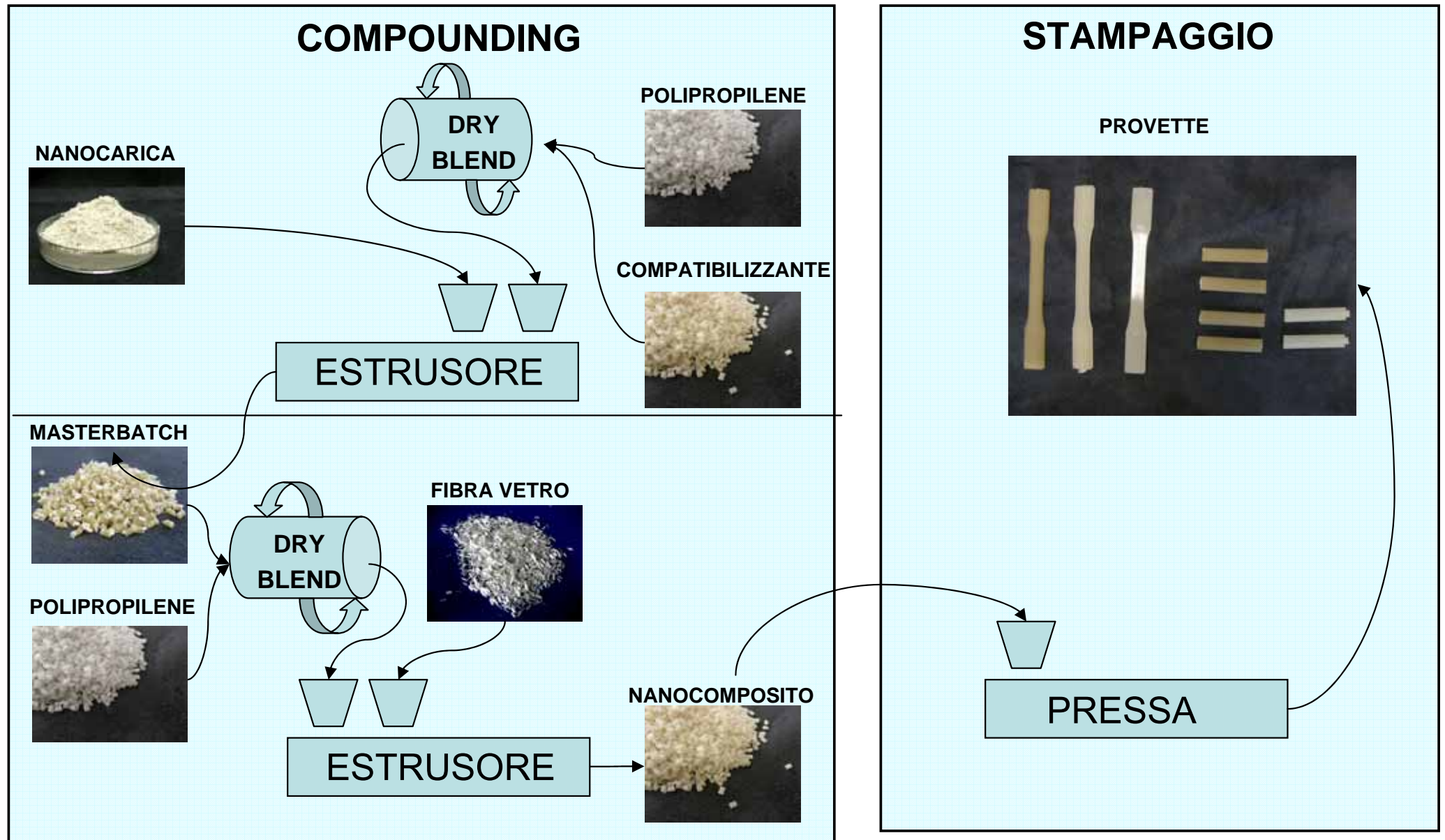
DISPERSIONE
NANOCARICA



DISPERSIONE
FIBRA VETRO



La Tecnologia Produttiva



La Tecnologia Produttiva

COMPOUNDING

Estrusore Bivite Corotante



Marca:	Brabender
Diametro Viti:	20 mm
L/D:	40
N° giri max:	600 rpm
Portata:	3-10 kg/h

STAMPAGGIO

Pressa ad iniezione



Marca:	Battenfeld 750 cd
Modello:	750CD
Diametro viti:	35 mm
L/D:	22.9
Forza max:	750kN

Formulazione

COMPOSIZIONE MATERIALI

TIPOLOGIA	CODICE	PP	FV	NC1	NC2	COMP1	COMP2
		%	%	%	%	%	%
RIFERIMENTI	R.F-10.C1-5.NC0-0	85,7	10,0	-	-	3,9	-
	R.F-10.C2-5.NC0-0	85,7	10,0	-	-	-	3,9
	R.F-10.C0-0.NC1-10	82,7	9,6	8,2	-	-	-
	R.F-10.C0-0.NC2-10	82,7	9,6	-	8,2	-	-
	R.F-20.C1-5.NC0-0	76,2	20,0	-	-	3,8	-
	R.F-20.C2-5.NC0-0	76,2	20,0	-	-	-	3,8
PRODOTTI	P.F-10.C1-5.NC1-10	78,9	9,2	7,9	-	3,9	-
	P.F-10.C1-5.NC2-10	78,9	9,2	7,9	-	-	3,9
	P.F-10.C2-5.NC1-10	78,9	9,2	-	7,9	3,9	-
	P.F-10.C2-5.NC2-10	78,9	9,2	-	7,9	-	3,9

Formulazione

COMPOSIZIONE MASTERBATCH

CODICE	PP %	COMP1 %	COMP2 %	NC1 %	NC2 %
MR.C1-23.NC0-0	76,9	23,1	-	-	-
MR.C2-23.NC0-0	76,9	-	23,1	-	-
MR.C0-0.NC1-32	68,4	-	-	31,6	-
MR.C0-0.NC2-32	68,4	-	-	-	31,6
MP.C1-16.NC1-32	52,6	15,8	-	31,6	-
MP.C1-16.NC2-32	52,6	15,8	-	-	31,6
MP.C2-16.NC1-32	52,6	-	15,8	31,6	-
MP.C2-16.NC1-32	52,6	-	15,8	-	31,6

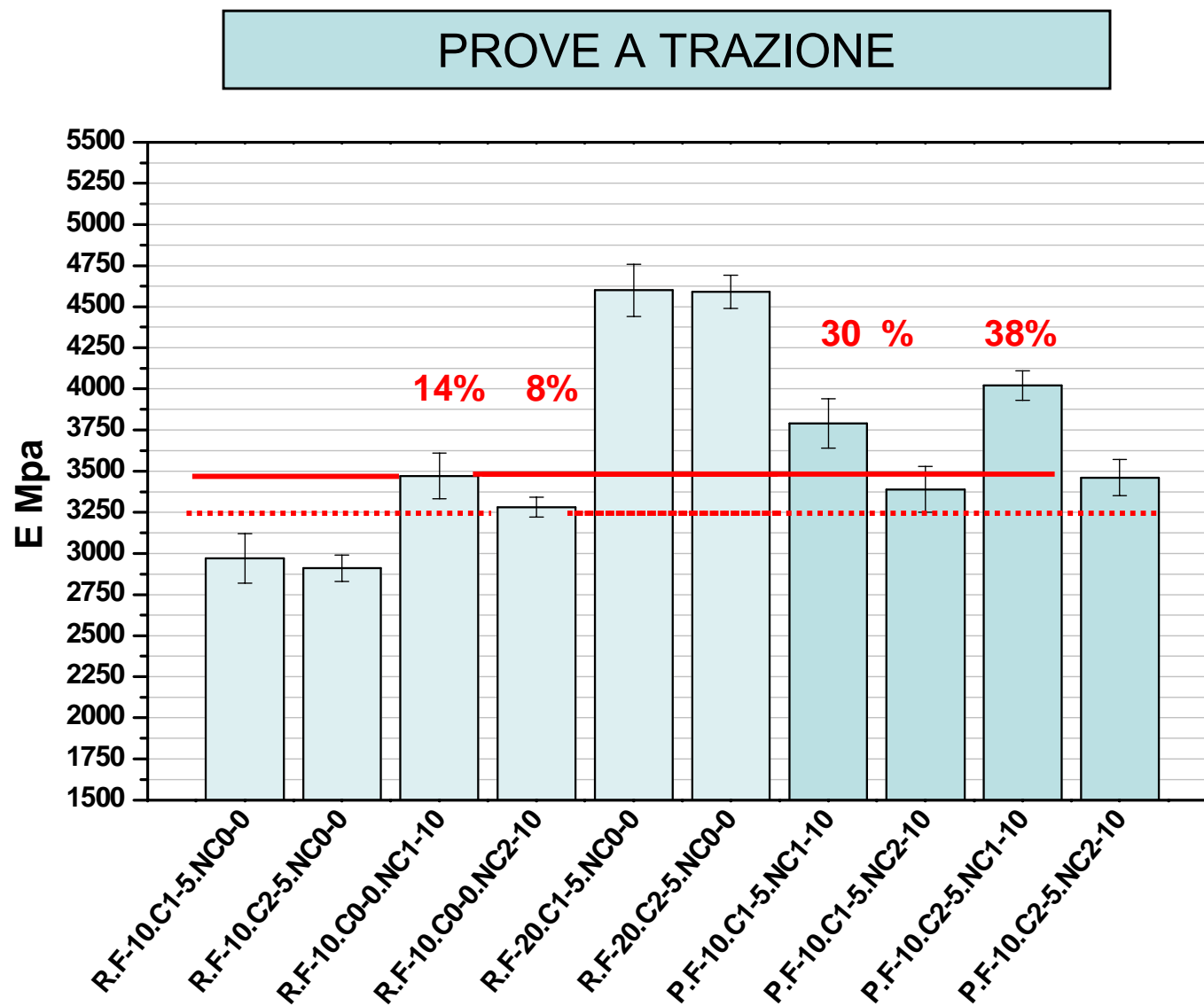
OTTIMIZZAZIONE DELLA FORMULAZIONE

PROVE A TRAZIONE

ASTM D638-99

Materiale	Modulo		Resistenza allo snervamento		Deformazione allo snervamento		Resistenza a rottura		Deformazione a rottura	
	MPa		MPa		%		MPa		%	
	Media	sd	Media	sd	Media	sd	Media	sd	Media	sd
R.F-10.C1-5.NC0-0	2970	150	42	1	4.6	0.1	42	1	4.9	0.2
R.F-10.C2-5.NC0-0	2910	80	43	1	4.8	0.1	42.1	0.7	5.4	0.4
R.F-10.C0-0.NC1-10	3470	140	34	1	3.2	0.5	33.9	0.5	3.9	0.3
R.F-10.C0-0.NC2-10	3280	60	34.9	0.2	4.1	0.1	31	2	6	1
R.F-20.C1-5.NC0-0	4600	160	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	55.9	0.2	3.8	0.1
R.F-20.C2-5.NC0-0	4590	100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	56.4	0.4	3.8	0.1
P.F-10.C1-5.NC1-10	3790	150	35.1	0.5	3.3	0.1	33	2	5	1
P.F-10.C1-5.NC2-10	3390	140	34.7	0.2	4.1	0.1	32	2	6	2
P.F-10.C2-5.NC1-10	4020	90	35.8	0.2	3.3	0.1	35.0	0.4	3.9	0.3
P.F-10.C2-5.NC2-10	3460	110	34.7	0.3	3.8	0.2	33	2	5	1

OTTIMIZZAZIONE DELLA FORMULAZIONE



OTTIMIZZAZIONE DELLA FORMULAZIONE

PROVE A TRAZIONE

ASTM D638-99

Materiale	Modulo		Resistenza allo snervamento		Deformazione allo snervamento		Resistenza a rottura		Deformazione a rottura	
	MPa		MPa		%		MPa		%	
	Media	sd	Media	sd	Media	sd	Media	sd	Media	sd
R.F-10.C1-5.NC0-0	2970	150	42	1	4.6	0.1	42	1	4.9	0.2
R.F-10.C2-5.NC0-0	2910	80	43	1	4.8	0.1	42.1	0.7	5.4	0.4
R.F-10.C0-0.NC1-10	3470	140	34	1	3.2	0.5	33.9	0.5	3.9	0.3
R.F-10.C0-0.NC2-10	3280	60	34.9	0.2	4.1	0.1	31	2	6	1
R.F-20.C1-5.NC0-0	4600	160	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	55.9	0.2	3.8	0.1
R.F-20.C2-5.NC0-0	4590	100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	56.4	0.4	3.8	0.1
P.F-10.C1-5.NC1-10	3790	150	35.1	0.5	3.3	0.1	33	2	5	1
P.F-10.C1-5.NC2-10	3390	140	34.7	0.2	4.1	0.1	32	2	6	2
P.F-10.C2-5.NC1-10	4020	90	35.8	0.2	3.3	0.1	35.0	0.4	3.9	0.3
P.F-10.C2-5.NC2-10	3460	110	34.7	0.3	3.8	0.2	33	2	5	1

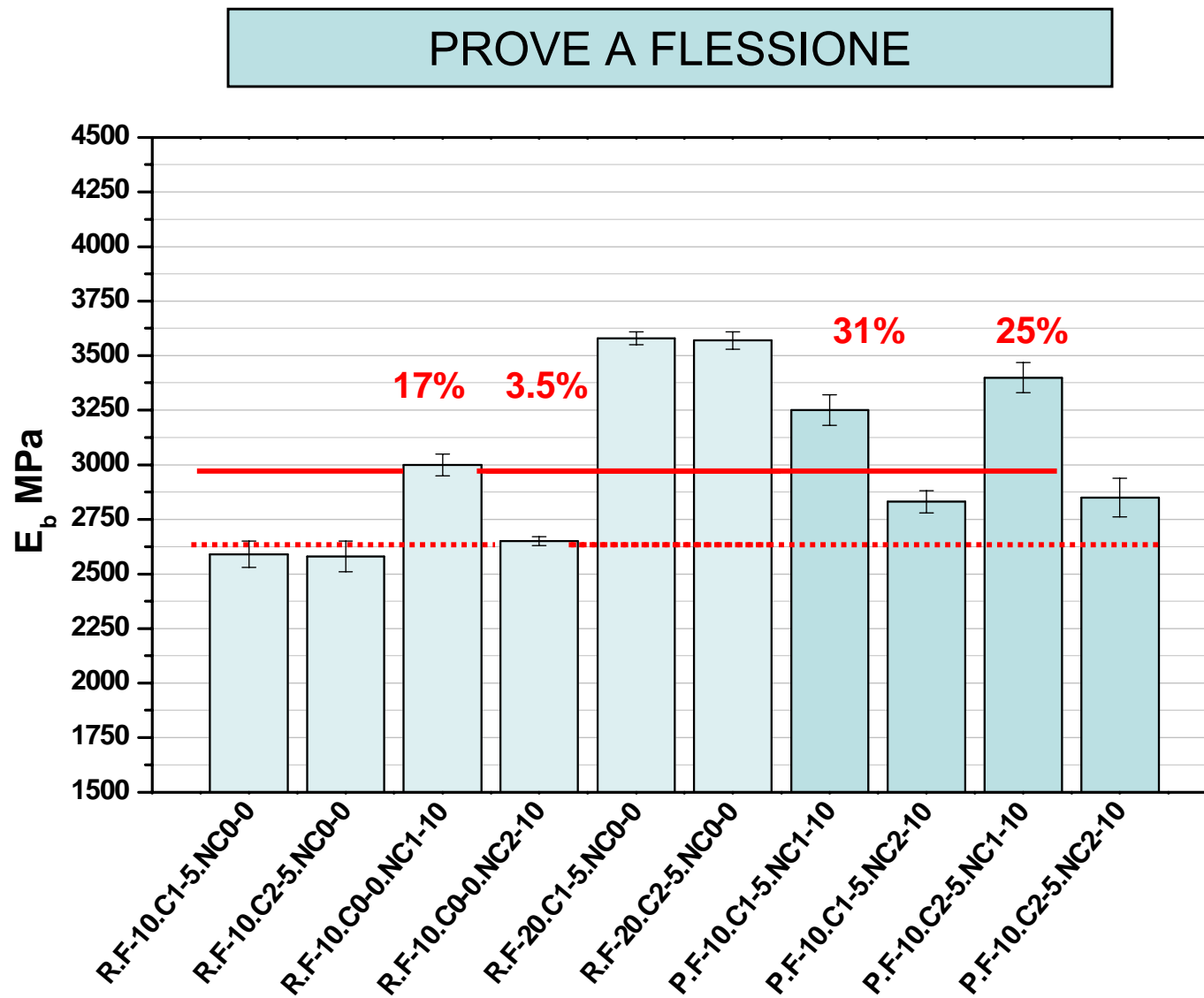
OTTIMIZZAZIONE DELLA FORMULAZIONE

PROVE A FLESSIONE

ASTM D790-07

Materiale	Modulo		Sforzo al 5% di deformazione		Resistenza a flessione		Deformazione allo sforzo massimo	
	Mpa		Mpa		Mpa		%	
	Media	sd	Media	sd	Media	sd	Media	sd
R.F-10.C1-5.NC0-0	2590	60	73.7	0.7	76.3	0.6	6.5	0.1
R.F-10.C2-5.NC0-0	2580	70	74.5	0.6	77.4	0.5	6.5	0.1
R.F-10.C0-0.NC1-10	3000	50	63.7	0.4	63.9	0.4	5.4	0.1
R.F-10.C0-0.NC2-10	2650	20	60.2	0.5	60.9	0.5	5.8	0.1
R.F-20.C1-5.NC0-0	3580	30	92.4	0.9	93	1	5.1	0.1
R.F-20.C2-5.NC0-0	3570	40	93.2	0.8	93.3	0.8	5.1	0.1
P.F-10.C1-5.NC1-10	3250	70	64.5	0.6	64.7	0.5	5.5	0.1
P.F-10.C1-5.NC2-10	2830	50	62.4	0.3	62.8	0.2	5.6	0.1
P.F-10.C2-5.NC1-10	3400	70	65.4	0.3	65.5	0.3	5.4	0.1
P.F-10.C2-5.NC2-10	2850	90	62.2	0.9	62.6	0.8	5.7	0.1

OTTIMIZZAZIONE DELLA FORMULAZIONE



OTTIMIZZAZIONE DELLA FORMULAZIONE

PROVE A FLESSIONE

ASTM D790-07

Materiale	Modulo		Sforzo al 5% di deformazione		Resistenza a flessione		Deformazione allo sforzo massimo	
	Mpa		Mpa		Mpa		%	
	Media	sd	Media	sd	Media	sd	Media	sd
R.F-10.C1-5.NC0-0	2590	60	73.7	0.7	76.3	0.6	6.5	0.1
R.F-10.C2-5.NC0-0	2580	70	74.5	0.6	77.4	0.5	6.5	0.1
R.F-10.C0-0.NC1-10	3000	50	63.7	0.4	63.9	0.4	5.4	0.1
R.F-10.C0-0.NC2-10	2650	20	60.2	0.5	60.9	0.5	5.8	0.1
R.F-20.C1-5.NC0-0	3580	30	92.4	0.9	93	1	5.1	0.1
R.F-20.C2-5.NC0-0	3570	40	93.2	0.8	93.3	0.8	5.1	0.1
P.F-10.C1-5.NC1-10	3250	70	64.5	0.6	64.7	0.5	5.5	0.1
P.F-10.C1-5.NC2-10	2830	50	62.4	0.3	62.8	0.2	5.6	0.1
P.F-10.C2-5.NC1-10	3400	70	65.4	0.3	65.5	0.3	5.4	0.1
P.F-10.C2-5.NC2-10	2850	90	62.2	0.9	62.6	0.8	5.7	0.1

OTTIMIZZAZIONE PROCESSO

PRODUZIONE NUOVI MATERIALI

Materiale	Processo	Portata (g/min)	Viti estrusore	
			Config.	velocità (min ⁻¹)
MP.C2.NC1.V200.P30	P1	29 ± 2	V2	200
P.F-10.C2-5.NC1-10.V200.P30	P2	29 ± 2	V2	200
MP.C2.NC1.V200.P60	P1	60 ± 2	V2	200
P.F-10.C2-5.NC1-10.V200.P60	P2	29 ± 2	V2	200
MP.C2.NC1.V400.P29	P1	29 ± 2	V2	400
P.F-10.C2-5.NC1-10.V400.P30	P2	29 ± 2	V2	200
MP.C2.NC1.V400.P60	P1	60 ± 2	V2	400
P.F-10.C2-5.NC1-10.V400.P60	P2	29 ± 2	V2	200
MP.C2.NC1.V500.P30	P1	29 ± 2	V2	500
P.F-10.C2-5.NC1-10.V500.P30	P2	29 ± 2	V2	200
MP.C2.NC1.V500.P60	P1	60 ± 2	V2	500
P.F-10.C2-5.NC1-10.V500.P60	P2	29 ± 2	V2	200

OTTIMIZZAZIONE PROCESSO

PROVE A FLESSIONE

ASTM D790-07

Materiale	Modulo		Sforzo al 5% di deformazione		Resistenza a flessione		Deformazione allo sforzo massimo	
	Mpa		Mpa		Mpa		%	
	Media	sd	Media	sd	Media	sd	Media	sd
P.F-10.C2-5.NC1-10. V200.P30	3400	70	65.4	0.3	65.5	0.3	5.4	0.10
P.F-10.C2-5.NC1-10. V200.P60	3350	100	64.9	1	65.3	0.8	5.5	0.1
P.F-10.C2-5.NC1-10. V400.P30	3440	60	65.0	0.9	65.5	0.8	5.4	0.1
P.F-10.C2-5.NC1-10. V400.P60	3430	50	65.6	0.8	65.9	0.7	5.4	0.1
P.F-10.C2-5.NC1-10. V500.P30	3360	50	64.4	0.8	64.9	0.7	5.5	0.1
P.F-10.C2-5.NC1-10. V500.P60	3470	110	65.8	0.8	66.1	0.7	5.4	0.1

OTTIMIZZAZIONE PROCESSO

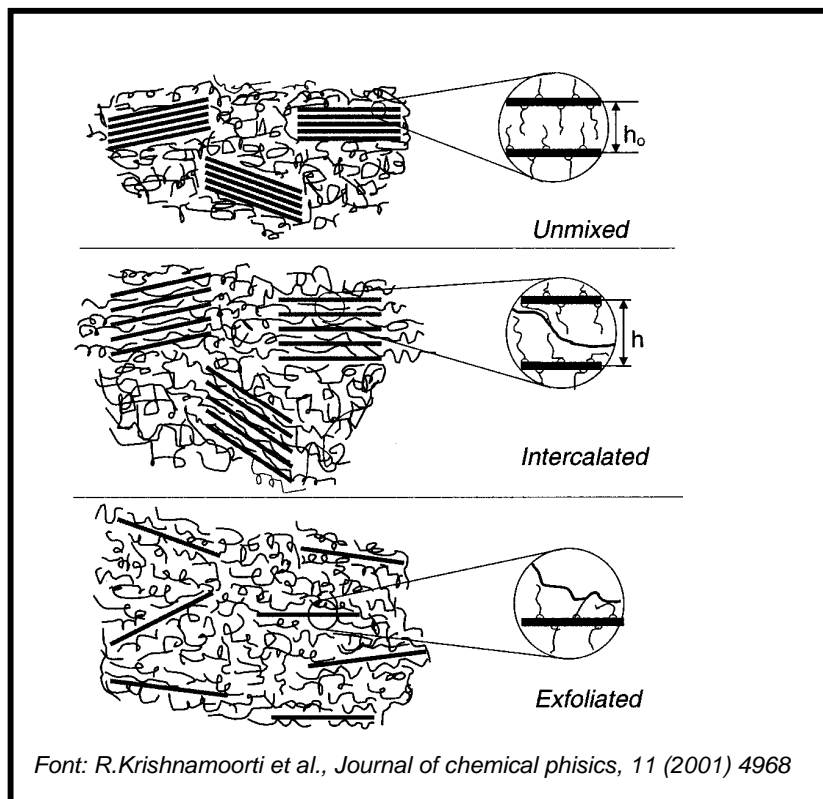
DENSITA'



Materiali	Densità g cm ⁻³	Modulo Elastico Specifico			
		Trazione		Flessione	
		MPa g cm ⁻³	Δ%	MPa g cm ⁻³	Δ%
R.F-10.C2-5.NC0-0	0,965	3163	0	2664	0
R.F-20.C2-5.NC0-0	1,106	4177	32	3237	22
P.F-10.C1-5.NC1-10	1,002	3782	20	3244	22
P.F-10.C1-5.NC2-10	0,992	3417	8	2853	7
P.F-10.C2-5.NC1-10	0,990	4131	31	3465	30
P.F-10.C2-5.NC2-10	0,987	3506	11	2888	8

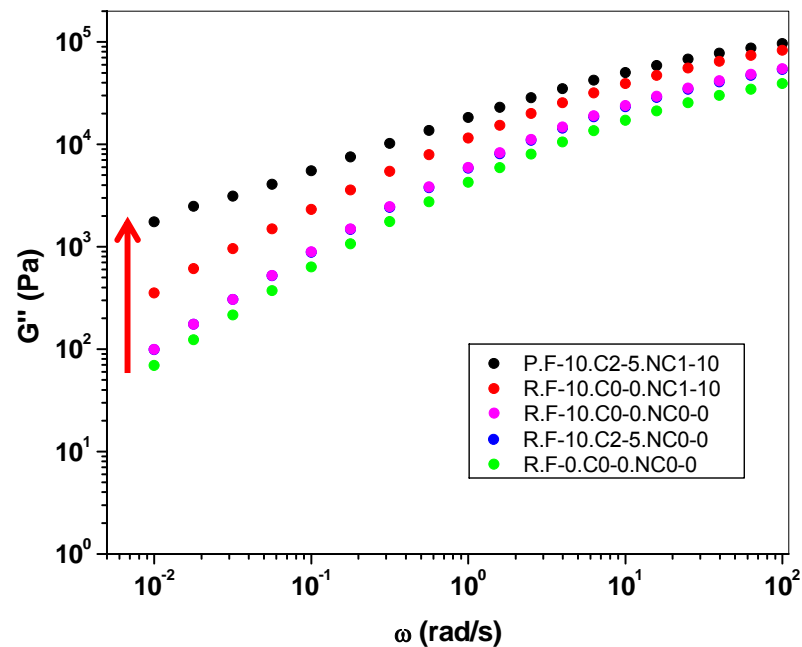
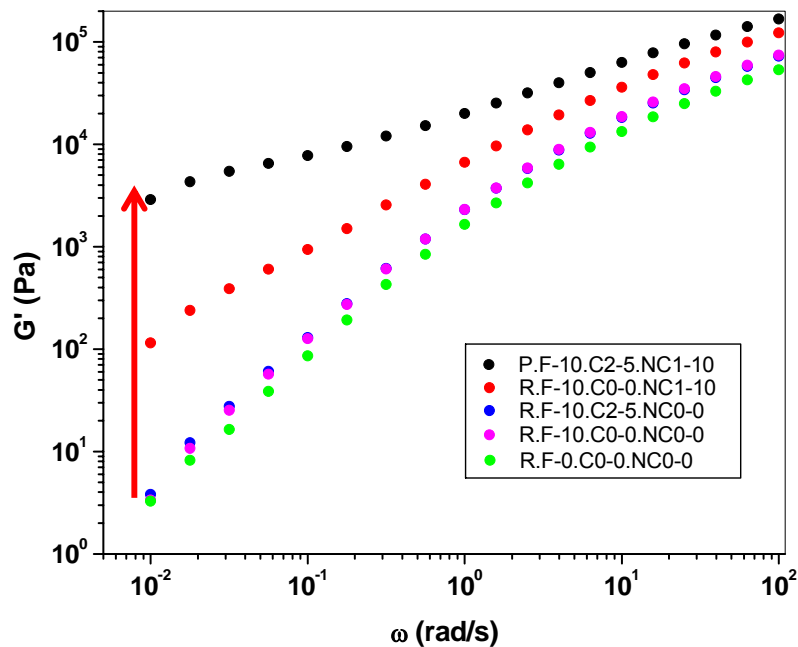
STUDIO REOLOGICO

CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA SILICATI A STRATI



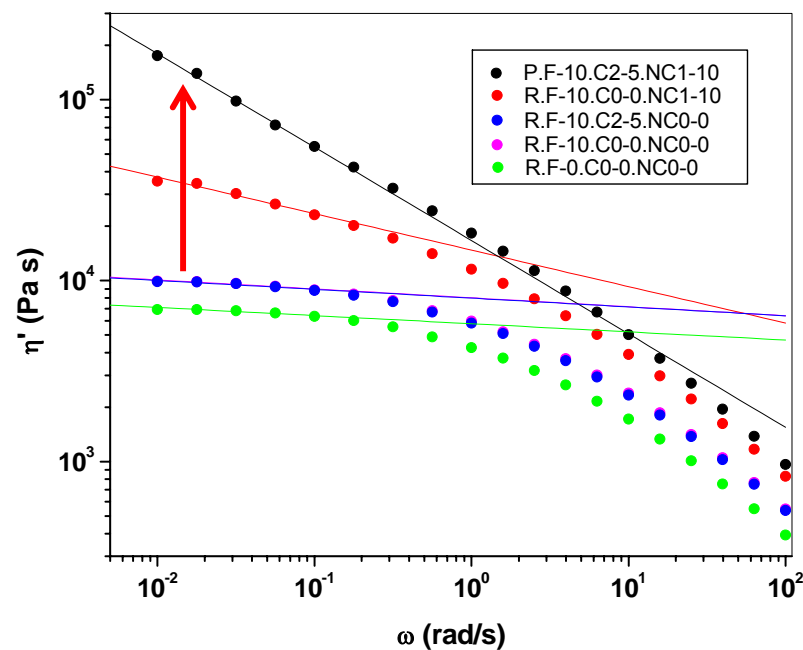
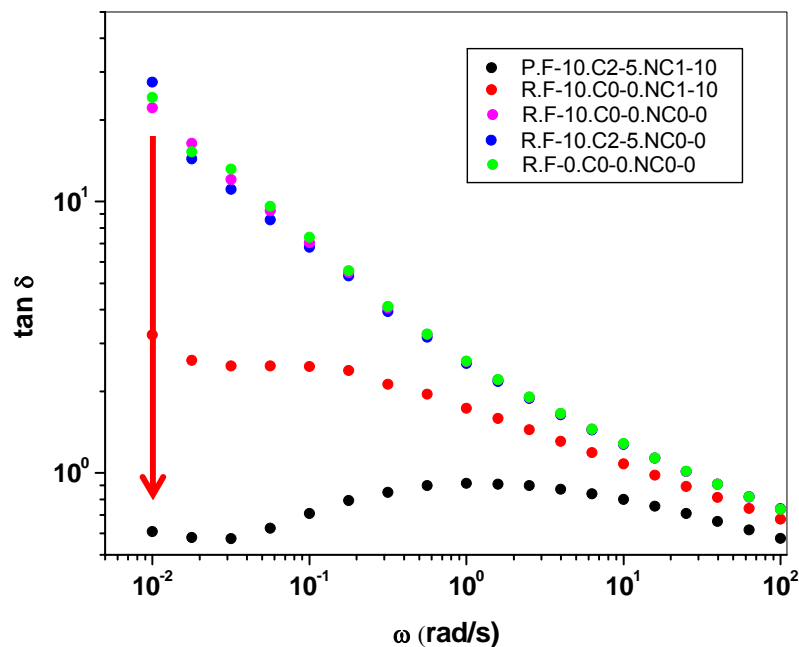
STUDIO REOLOGICO

Frequency Sweep ($T = 170^{\circ}\text{C}$; $\omega = 0.01 - 100 \text{ rad/s}$; $\gamma \% = 0.2$)



STUDIO REOLOGICO

Frequency Sweep ($T = 170^{\circ}\text{C}$; $\omega = 0.01 - 100 \text{ rad/s}$; $\gamma \% = 0.2$)



STUDIO REOLOGICO

FORMULAZIONE MASTERBATCH

CODICE	PP %	COMP1 %	COMP2 %	NC1 %	NC2 %
MP.C2-32.NC1-32	36,8	-	31,6	31,6	-
MP.C2-32.NC2-32	36,8	-	31,6	-	31,6
MP.C2-75.NC1-25	-	-	75,0	25,0	-
MP.C2-75.NC2-25	-	-	75,0	-	25,0

FORMULAZIONE PRODOTTI

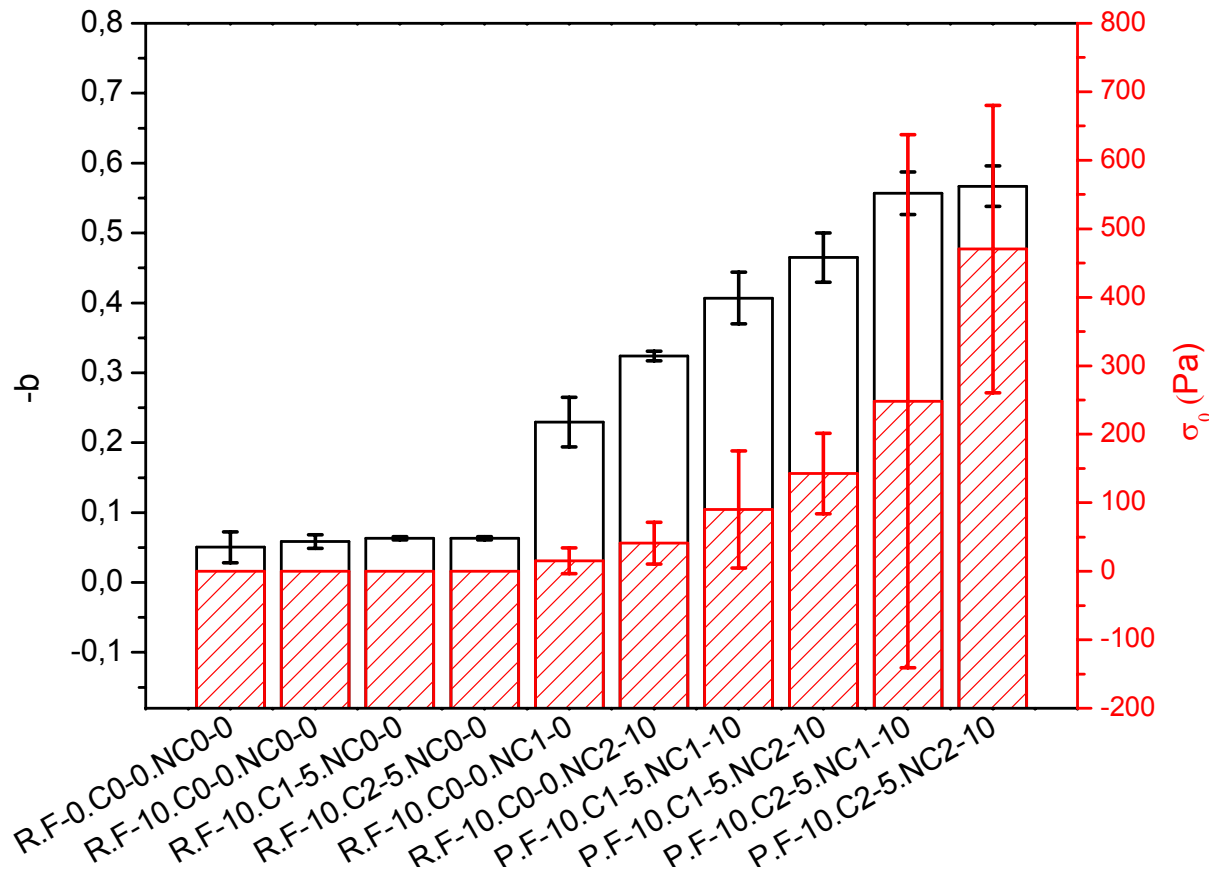
CODICE	PP	FV	NC1	NC2	COMP1	COMP2
	%	%	%	%	%	%
R.F-20.C2-30.NC0-0	69,9	9,1	-	-	-	21,0
P.F-10.C2-10.NC1-10	75,6	9,2	7,6	-	-	7,6
P.F-10.C2-10.NC2-10	75,6	9,2	-	7,6	-	7,6
P.F-10.C2-30.NC1-10	64,7	9,4	6,5	-	-	19,4
P.F-10.C2-30.NC2-10	64,7	9,4	-	7,9	-	19,4

STUDIO REOLOGICO

I MODELLI DI FITTING

Legge di potenza

$$\eta'(\omega) = A\omega^b$$



Carreau-Yasuda

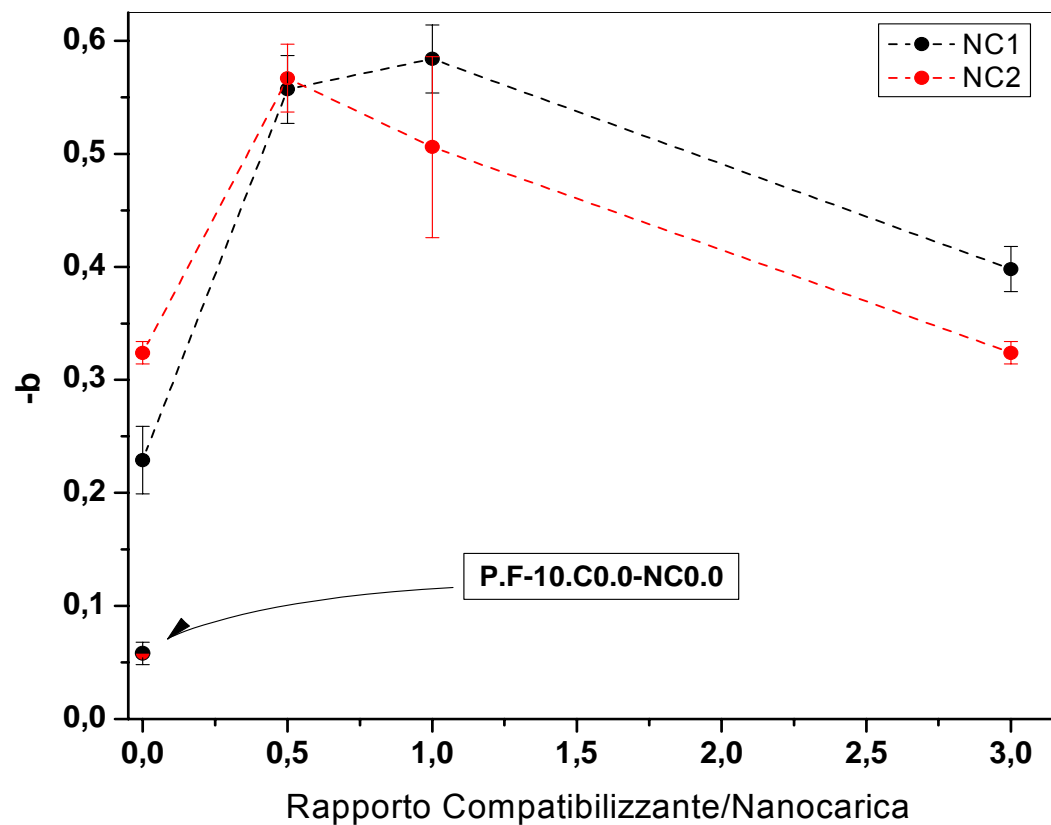
$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^a]^{b/a}$$

STUDIO REOLOGICO

RISULTATI

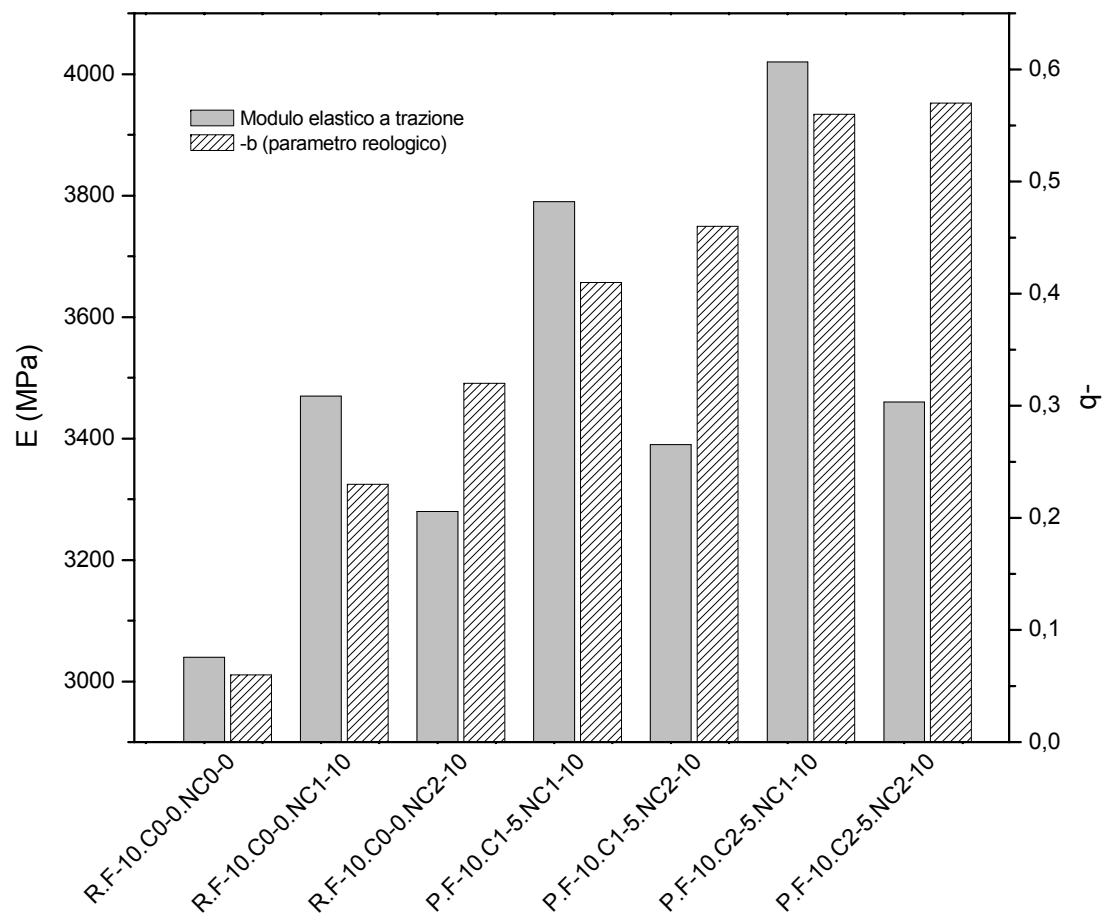
Legge di potenza

$$\eta'(\omega) = A\omega^b$$



STUDIO REOLOGICO

RISULTATI



Modulo elastico a trazione

Legge di potenza

$$\eta'(\omega) = A\omega^b$$

Confronto tra i valori di modulo elastico a trazione e il parametro b per alcuni materiali

RINGRAZIAMENTI

- REGIONE VENETO



REGIONE DEL VENETO

- UNIVERSITA' CA' FOSCARI VENEZIA

Ed i colleghi che hanno collaborato a questo progetto:

Dr.ssa Roberta Sulcis

Ing. Gianclaudio Marino

Ing. Matteo Balbo

GRAZIE PER L'ATTENZIONE

